

N° D'ORDRE

27

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Chimie industrielle)

PAR

PAUL CHAMBARD

INGÉNIEUR-CHIMISTE

PROFESSEUR A L'ÉCOLE FRANÇAISE DE TANNERIE

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude du tannage au chrome.

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues en Novembre 1924 devant la Commission d'examen.

MM. L. MEUNIER

Président.

F. COUTURIER

P. PIERRON

} *Examineurs.*



N° D'ORDRE
27

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Chimie industrielle)

PAR

PAUL CHAMBARD

INGÉNIEUR-CHIMISTE

PROFESSEUR A L'ÉCOLE FRANÇAISE DE TANNERIE

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude du tannage au chrome.

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues en Novembre 1924 devant la Commission d'examen.

MM. L. MEUNIER

Président.

F. COUTURIER

P. PIERRON

} *Examineurs.*



UNIVERSITÉ DE LYON — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, *, O., U I., ✕, Membre de l'Institut.

Assesseur

M. KÖHLER, *, O., U I., ✕.



Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, U I. — R. DUBOIS, *, U I., ✕. — GÉRARD, *, O., U I., ✕.

Professeurs titulaires

MM. GOUY, *, O., U I., ✕, Membre de l'Institut; *Physique*.

DEPÉRET, *, O., U I., ✕ Membre de l'Institut, *Géologie*.

KÖHLER, *, O., U I., ✕, *Zoologie*.

OFFRET, *, U I., ✕, *Minéralogie théorique et appliquée*.

LE VAVASSEUR, U I., *Calcul différentiel et intégral*.

DULAC, *, U I., *Mathématiques pures*.

MASCART, *, U I., ✕, *Astronomie physique*.

GRIGNARD, *, O., U I., ✕, Correspondant de l'Institut, *Chimie générale*.

SIRE, U I., ✕, *Mécanique rationnelle et appliquée*.

COUVREUR, U I., *Physiologie générale et comparée*.

MEUNIER, *, U I., *Chimie industrielle*.

COUTURIER, U I., ✕, *Chimie agricole*.

BEAUVERIE, *, U I., *Botanique*.

Professeurs sans chaire

MM. VAUTIER, U I., *Physique*.

RIGOLLOT, *, U I., *Physique industrielle*.

VANEY, *, U I., *Zoologie*.

THOVERT, *, U I., ✕, *Physique*.

Maîtres de Conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. RAY, U I., *Botanique*.

LOCQUIN, *, U I., *Chimie générale*.

PIERRON, U I., *Chimie industrielle*.

RICHE, U I., *Géologie*.

JOB, U I., *Chimie physique*,

BONNET, U I., *Zoologie appliquée et Zootechnie*.

ROMAN, U I., *Géologie agricole*.

CHIFFLOT, U I., ✕, *Botanique*.

MAYET, *, U I., *Anthropologie*.

PELOSSE, U A., *Sériciculture*.

CLÉMENT, U A., *Physiologie*.

DONCIEUX, U I., P. C. N. S.

SEYEWETZ, *, U I., *Matières colorantes artificielles*.

Secrétaire

M. CLÈRE, U I.

A M. LE PROFESSEUR L. MEUNIER

Professeur de Chimie Industrielle à la Faculté
des Sciences de Lyon,
Directeur de l'École Française de Tannerie,
Directeur adjoint de l'École de Chimie Industrielle de Lyon,
Chevalier de la Légion d'Honneur.

*Hommage de profonde reconnaissance
et de respectueuse sympathie.*

A M. LE PROFESSEUR C. VANEY

Professeur de Zoologie
à la Faculté des Sciences de Lyon,
Chevalier de la Légion d'Honneur.

Témoignage
de profonde et respectueuse sympathie.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MES PARENTS

A MA MÈRE

A MA FEMME .

Témoignage d'affection et de gratitude.

INTRODUCTION

L'art de préparer les peaux des animaux, pour les transformer en une substance utilisable pour les besoins de l'homme, est certainement une des plus anciennes industries humaines. Cependant, ce n'est qu'à la fin du siècle dernier que des chimistes se consacrèrent à l'étude des méthodes de tannage, les tanneurs s'étaient jusqu'alors transmis de générations en générations ces méthodes dont l'origine se perd dans les temps les plus reculés.

Le tannage au chrome, d'invention relativement récente, est une conséquence des travaux de ces savants. Son développement au cours des trente dernières années a été considérable; actuellement, une quantité importante des grosses peaux de bœufs et de vaches, destinées à des usages industriels, et la presque totalité des peaux minces de veaux, de chèvres, de moutons, destinées à la confection du cuir pour dessus de chaussures, sont tannées au chrome.

Les phénomènes qui prennent place au cours de la transformation de la peau en cuir sont des plus complexes; malgré les travaux des savants éminents qui ont été les artisans des progrès remarquables accomplis récemment dans la technique du tannage, la connaissance de ces phénomènes est loin d'être complète.

Le lecteur ne trouvera pas dans le présent travail une solution définitive aux nombreux problèmes soulevés par l'étude du tannage au chrome; son auteur espère seulement

avoir pu jeter quelques lumières sur certains points obscurs et contribuer à rendre plus aisé le contrôle scientifique de ce tannage.

Ce travail a été effectué au laboratoire de recherches du Syndicat Général des cuirs et peaux de France, installé dans les locaux de l'Institut de Chimie de Lyon et dirigé par M. le Professeur Meunier. C'est pour moi le plus agréable des devoirs de remercier M. le Professeur Meunier, mon Maître, de la bienveillance avec laquelle il a suivi ce travail et des conseils qu'il m'a donnés au cours de son exécution.

L'Industrie de la tannerie peut apparaître, aux yeux des personnes non averties, comme une spécialisation étroite. Il n'en est rien. La seule étude des matières premières qu'elle met en œuvre, la peau d'une part, les matières tannantes minérales ou organiques d'autre part, place le chercheur devant des problèmes scientifiques de l'ordre le plus général. Cette considération permet de concevoir tout l'intérêt que présente, aussi bien à un point de vue général qu'au point de vue plus spécial de l'Industrie du cuir, le laboratoire de recherches fondé par le Syndicat des cuirs et peaux de France.

Cette étude s'est trouvée non seulement grandement facilitée par l'outillage excellent de ce laboratoire, mais elle a encore bénéficié d'une subvention du Syndicat des cuirs et peaux de France auquel j'exprime ici toute ma gratitude.

1^{re} PARTIE

EXPOSÉ DES CONNAISSANCES ACQUISES SUR LE TANNAGE AU CHROME

COMPOSÉS DU CHROME

Le chrome donne naissance aux séries de composés suivantes :

- 1° Les sels de l'ion chromeux divalent Cr^{++} ;
- 2° Les sels de l'ion chromique trivalent Cr^{+++} ;
- 3° L'anhydride chromique et les sels des deux acides qui en dérivent, l'acide chromique CrO_3H^2 et l'acide bichromique $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}^2$;
- 4° Le peroxyde de chrome.

Les sels de l'ion chromeux ainsi que le peroxyde de chrome sont des composés instables qui ne présentent pas d'intérêt au point de vue du tannage. Les chromates, les bichromates, les sels de l'ion chromique sont au contraire des matières premières constamment utilisées dans la fabrication du cuir au chrome, ce sont ces composés qui retiendront notre attention.

Acide chromique, chromates, bichromates.

Nous examinerons seulement les propriétés de ces corps qui présentent un intérêt au point de vue spécial du tannage. L'acide chromique est surtout remarquable par ses propriétés oxydantes, ce sont elles qui justifient son emploi dans de nombreuses industries. Ces propriétés ne paraissent pas être capitales dans le phénomène du tannage au chrome, elles ne doivent cependant pas être négligées; nous verrons en effet, au cours de cette étude, que, dans le premier bain du tannage au chrome à deux bains, il se produit toujours, sous l'influence de l'acide chromique, une oxydation de la substance dermique. D'autre part, le tanneur utilise ce pouvoir oxydant quand il prépare les solutions de sels chromiques, destinées au tannage à un bain, en réduisant un mélange sulfo-chromique par des réducteurs variés.

Le pouvoir oxydant de l'acide chromique est accru par l'acidification du milieu. En solution alcaline, ou à sec et à chaud en milieu alcalin, l'hydrate chromique se transforme avec facilité en chromates par absorption de l'oxygène de l'air.

L'acide chromique CrO^4H^2 n'a jamais été isolé. Les solutions aqueuses de chromates alcalins ont une réaction basique; ceci ne provient pas de ce que l'acide chromique est un acide faible, mais de la grande facilité avec laquelle les chromates peuvent se transformer en bichromates sels de l'acide bichromique $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{H}^2$ provenant de la condensation de l'acide chromique; ce qui produit un résultat identique à celui de l'hydrolyse. La transformation de l'ion chromate en ion bichromate se produit selon l'équation :



L'eau fournissant les ions H^+ nécessaires et la solution devenant alcaline (*Ostwald*) (1), il suffit d'ajouter à la solution d'un chromate neutre un acide même très faible

pour que la teinte jaune de l'ion $\text{CrO}^{\bar{\bar{4}}}$ fasse place à la teinte orangée de l'ion $\text{Cr}^{\bar{2}}\text{O}^{\bar{7}}$.

Le constituant principal du tissu dermique, le collagène, étant d'une extrême sensibilité à l'action des alcalis et des acides et cette sensibilité se manifestant en raison de la concentration en ions H^+ ou OH^- des solutions réagissantes, il est intéressant d'examiner à ce point de vue les solutions d'acide chromique ou bichromique.

N. R. DHAR (2) se basant sur ses propres recherches, ainsi que sur celles de ABBEG et COX, WALDENS, COSTA SAND et KAESTLE, ZPITALSKY, ne considère pas la solution d'anhydride chromique comme contenant l'acide bichromique $\text{Cr}^{\bar{2}}\text{O}^{\bar{7}}\text{H}^2$ mais l'acide chromique CrO^4H^2 , cette opinion s'appuie sur les résultats de déterminations comparées des conductibilités électriques des solutions des acides bibasiques : SO^4H^2 , SeO^4H^2 , $\text{S}^2\text{O}^6\text{H}^2$, $\text{S}^2\text{O}^4\text{H}^2$ et celles d'acide chromique.

L'acide bibasique CrO^4H^2 posséderait, pour chacune de ses valences, des constantes de dissociation très différentes : la première forte, et la seconde extrêmement faible, de sorte que ses solutions se comportent comme celle d'un acide fort monobasique dissocié en ions $\text{CrO}^{\bar{4}}\text{H}$ et H^+ .

W. R. ATKIN et F. THOMPSON (3) ont mesuré par la méthode des indicateurs la valeur de pH d'une solution N/10 de bichromate de sodium, et celle de cette même solution après addition de soude en quantité juste suffisante pour la transformer en solution de chromate neutre ; ils trouvent pour la solution N/10 $\text{pH} = 3,8$ et pour la solution de chromate

$$(25^{\text{cc}} \text{Cr}^{\bar{2}}\text{O}^{\bar{7}}\text{Na}^2\text{N}/10 + 8^{\text{cc}} \text{NaOHN}/10), \text{pH} = 9,5$$

ils calculent d'après ces deux résultats la valeur de k pour la seconde valence de CrO^4H^2 et trouvent $k = 2,1 \times 10^{-7}$ et $k = 7,3 \times 10^{-7}$; l'acide CrO^4NaH est donc très faible, de la force de l'acide carbonique $k = 3 \times 10^{-7}$.

Les sels chromiques.

Les sels chromiques sont les sels de l'ion trivalent Cr .
Leurs solutions, traitées par les alcalis, précipitent l'hydrate chromique $\text{Cr}^3(\text{OH})^6$.

Ils constituent la matière première du tannage au chrome à un bain; dans leurs solutions, et surtout dans les solutions basiques, la peau subit la modification qui constitue le phénomène du tannage. Le cuir ainsi obtenu est des plus stable, il peut subir l'action de l'eau bouillante sans s'hydrolyser.

Les sels chromiques et leurs solutions donnent lieu à des phénomènes singuliers, avec production de complexes et de composés anormaux; ces phénomènes sont rendus sensibles par les changements de teintes qui les accompagnent. Leur connaissance est importante pour la théorie du tannage au chrome et pour la pratique rationnelle de cette opération. Ils ont été étudiés par un grand nombre d'auteurs et n'ont pas reçu jusqu'à ce jour une explication pleinement satisfaisante.

Les composés normaux, de formule CrR^3 pour un radical R acide monobasique et Cr^2R^3 pour un radical bibasique, sont, dans la règle, des composés cristallins violets ou gris violet à l'état solide; leurs solutions sont de couleur bleu violacé; cette teinte semble donc caractériser l'ion Cr .

Les composés anormaux sont souvent incristallisables, leur couleur, ainsi que celle de leurs solutions, est verte.

C'est à RECOURA (4) que nous devons les études les plus importantes des sels chromiques. Il fut le premier chimiste qui, reconnaissant que cette étude ne pouvait être effectuée avec succès par les méthodes ordinaires de la chimie, eut l'idée de leur appliquer une des méthodes de la chimie-physique, la thermo-chimie. Bien que ses travaux soient anciens et que les conceptions actuelles aient pu évoluer, ils constituent encore la base des connaissances les plus solides sur cette question.

Selon RECOURA (4), on peut obtenir avec un sel chromique trois dissolutions aqueuses essentiellement différentes :

1° La solution violette du sel normal ;

2° La solution verte obtenue en faisant bouillir la solution violette normale ;

3° La solution verte obtenue en dissolvant le composé vert isomère du sel violet.

A tout sel violet solide correspond, en effet, des composés solides isomères, de couleur verte, dont les solutions possèdent des propriétés très différentes de celles de la solution verte obtenue par ébullition de la solution normale.

Les modifications qu'éprouvent les sels chromiques et leurs solutions varient quelque peu, au moins quant à leurs conditions d'obtention, avec la nature du radical acide constituant le sel et nous devons étudier séparément les plus importants d'entre eux.

SELS MINÉRAUX. — CHLORURE CHROMIQUE.

Le chlorure chromique se présente ordinairement sous forme d'un composé cristallisé vert, de formule $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; il donne à froid une solution aqueuse d'un vert pur ; il fait donc exception à la règle que nous avons énoncée ; cette exception n'est qu'apparente, en effet, la solution verte étendue subit une altération et sa teinte passe progressivement au violet ; si l'on concentre cette solution, sa teinte redevient verte, même à froid, et elle laisse déposer des cristaux verts. D'après PELIGOT, on ne peut précipiter par NO^3Ag qu'une partie du chlore de CrCl_3 dans les solutions vertes ; ces solutions renferment donc des composés anormaux dans lesquels Cl est engagé dans un radical complexe ; on peut, au contraire, précipiter tout le chlore des solutions violettes ; elles renferment donc le composé normal.

RECOURA (4) mesure les quantités de chaleur dégagées en neutralisant par la soude les solutions violettes et les

solutions vertes, les premières donnent comme chaleur de neutralisation $31^{\text{cal}},5$, tandis que les secondes donnent $22^{\text{cal}},2$; les solutions en voie de transformation donnent des chiffres intermédiaires.

Quand l'on chauffe la solution étendue violette, ou quand on la concentre à froid, elle passe au vert; il se produit donc pour chaque concentration et chaque température un état défini d'équilibre entre la forme verte anormale et la forme normale violette, la forme violette étant prédominante et pratiquement seule existante dans les solutions étendues froides, la forme verte prédominant au contraire dans les solutions concentrées et dans les solutions chaudes. Dans les solutions de chlorure chromique, ces transformations sont rapides et un nouvel état d'équilibre est relativement vite atteint dans un sens comme dans l'autre.

Bien qu'on ne puisse concentrer la solution de chlorure chromique sans déterminer la formation du composé vert, RECOURA est parvenu à obtenir à l'état solide et cristallin le composé normal violet; en saturant des solutions de concentration moyenne renfermant les deux chlorures par l'HCl gazeux, les deux sels précipitent, le sel violet précipite le premier, il répond à la même formule que le sel vert : $\text{CrCl}^3, 6\text{H}^2\text{O}$.

WERNER (5) a appliqué sa systématique aux sels chromiques, l'étude des chromiamines conduit à admettre pour le chrome trivalent l'indice de coordination 6; sa théorie fait prévoir les trois chlorures :

- (1) $[\text{Cr}(\text{H}^2\text{O})^6]$ Cl^3 ne renfermant pas d'ions Cl dissimulés.
- (2) $[\text{Cr}(\text{H}^2\text{O})^5\text{Cl}]$ Cl^2 renfermant un ion Cl dissimulé.
- (3) $[\text{Cr}(\text{H}^2\text{O})^4\text{Cl}^2]$ Cl renfermant deux ions Cl dissimulés.

La formule (1) représente le chlorure normal de RECOURA. Le chlorure vert préparé par RECOURA est représenté par la formule (3). Enfin, la théorie de WERNER prévoit le composé $[\text{Cr}(\text{H}^2\text{O})^3\text{Cl}^3]$, qui ne serait pas ionisé et dans lequel tout le chlore et tout le chrome seraient dissimulés à leurs réactifs.

BJERRUM est parvenu à isoler le produit intermédiaire

$[\text{Cr}(\text{H}^2\text{O})^5\text{Cl}]\text{Cl}^2$ qui ne précipite que les $2/3$ de son chlore par le nitrate d'argent et donne des solutions dont la conductibilité électrique est égale à la demi-somme de celle des deux autres chlorures.

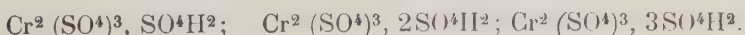
SULFATE CHROMIQUE.

Le sulfate est un sel violet de composition $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3, 18\text{H}^2\text{O}$ qui donne à froid une solution aqueuse violette.

Avec les sulfates alcalins, il donne des sels doubles, des aluns ; l'alun de chrome, qui cristallise aisément, est un produit commercial courant.

Transformations isomériques du sulfate chromique solide. — En maintenant à 90° le sulfate chromique cristallisé jusqu'à ce qu'il ait la composition : $(\text{SO}^4)^3\text{Cr}^2, 8\text{H}^2\text{O}$, RECOURA (4) obtint un composé vert soluble ; sa solution ne présente ni les réactions d'un sel chromique, ni celles d'un sulfate ; la totalité de l'acide sulfurique s'y trouve dissimulée, et le chrome n'y existe pas à l'état d'ions Cr mais fait partie d'un radical complexe ; cette solution n'est pas stable et se transforme peu à peu en celle d'un sulfate normal.

Acides chromosulfuriques. — La solution fraîche de ce sel vert possède en outre la propriété de dissimuler à ses réactifs de nouvelles quantités d'acide sulfurique libre ou à l'état de sulfates ; c'est ainsi que l'on peut ajouter à la solution d'une molécule de sulfate vert jusqu'à trois molécules d'acide sulfurique ou d'un sulfate quelconque sans que la liqueur obtenue précipite par une solution étendue de chlorure de baryum ; le métal introduit à l'état de sulfate conserve ses propriétés ordinaires. RECOURA admet la formation d'acides chromo-mono, di et tri sulfuriques.



Le chromosulfate de potassium est isomère de l'alun de chrome et peut être aisément préparé en chauffant à l'étuve

l'alun de chrome cristallisé, jusqu'à ce qu'il ne renferme plus que quatre molécules d'eau.

Ces composés sont instables en solutions aqueuses, mais stables à l'état solide; ils peuvent être chauffés jusqu'à 170° sans perdre SO^4H^2 .

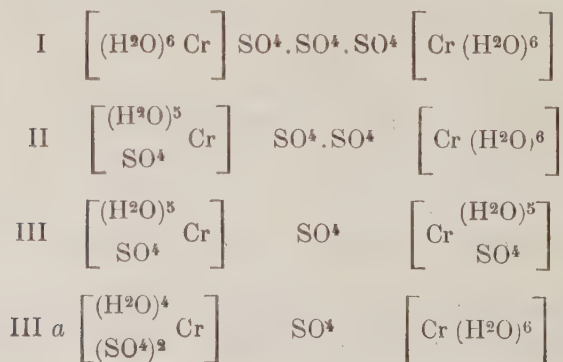
Hydrate sulfochromique. — Si l'on évapore au bain-marie une solution renfermant une molécule de sulfate vert et quatre molécules d'acide sulfurique, on obtient un liquide sirupeux, noir verdâtre, qui chauffé et maintenu à 115° donne une masse vitreuse presque incolore. Au-dessus de 120°, ce composé perd trois molécules de SO^4H^2 (l'acide chromo-tri-sulfurique ne perd pas SO^4H^2 avant 170°) pour donner une poudre grisâtre de composition $\text{Cr}^2(\text{SO}^4)^3$, SO^4H^2 , soluble dans l'eau et dont la solution est presque incolore. Dans ce complexe, tout le chrome et tout l'acide sulfurique sont dissimulés, sa solution précipite sous l'action de tous les sels, y compris les sels alcalins.

RECOURA désigne ce corps sous le nom d'hydrate chromo-sulfurique; il donne des sulfo-chromites comme l'hydrate chromique donne des chromites, sa formule serait :



Il se comporte comme un acide énergique; il est instable en solution aqueuse, stable à l'état sec ainsi que les sulfo-chromites métalliques précipités.

La théorie de Werner permet de prévoir et de représenter comme suit les sulfates :



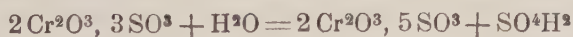
correspondant aux trois chlorures et possédant 3, 2 et 1 ions (SO^4). —

Et le composé :



ne renfermant pas d'ions SO^4 et ne présentant pas les réactions d'un sulfate.

La solution de sulfate chromique. — Le sulfate chromique donne à froid une solution violette qui, chauffée, devient verte; cette solution verte refroidie ne fait retour que très lentement à l'état violet. Profitant de cette circonstance, RECOURA étudia la solution verte récemment bouillie; il détermina les quantités de chaleur dégagées par addition de quantités croissantes de soude et constata que tant que la quantité de soude ajoutée n'excède pas le sixième de la quantité nécessaire pour saturer la totalité de l'acide sulfurique, du sulfate chromique, il se dégage une quantité de chaleur rigoureusement égale à celle qui résulte de la saturation de l'acide sulfurique libre par la soude, des additions ultérieures dégagent des quantités de chaleur nettement inférieures. Il en conclut que, dans les limites de concentrations de ses expériences, un sixième de l'acide sulfurique est libéré par chauffage de la solution du sulfate violet, la réaction pouvant s'exprimer par l'équation :



il s'agirait donc d'un phénomène d'hydrolyse conduisant à un sel basique défini; nous verrons dans l'étude spéciale de l'hydrolyse des solutions chromiques que cette hydrolyse ne conduit pas aussi simplement à l'obtention d'un seul sel basique défini. RECOURA constate également que le chlorure de baryum ne précipite que le cinquième de l'acide sulfurique de ce composé basique, les 4/5 étant engagés dans un radical complexe qui serait celui de l'hydrate de sulfochromyle ($4\text{SO}^3, 2\text{Cr}^2\text{O}^3$) H^2O base donnant le sulfate ($4\text{SO}^3, 2\text{Cr}^2\text{O}^3$) SO^3 .

SELS ORGANIQUES. — ACÉTATE CHROMIQUE.

L'acétate chromique et ses solutions ont été étudiés par RECOURA. L'acétate normal peut être obtenu à l'état cristallin en traitant une bouillie d'hydrate chromique, fraîchement précipité à froid du chlorure au moyen de l'ammoniaque, par la quantité théorique d'acide acétique cristallisable ; la masse est desséchée au-dessus de l'acide sulfurique. C'est un composé violet, qui donne à froid une solution vert jaunâtre ; on peut obtenir cette même solution par double décomposition entre les solutions de sulfate chromique violet et d'acétate de baryum.

Cette solution est très instable et son évolution se manifeste très apparemment par des changements de teintes. En quelques heures, elle passe du vert jaunâtre au violet, puis, dans une deuxième phase plus lente (10 jours environ), la teinte violette se modifie, enfin une troisième transformation s'effectue encore, très lente (un an environ), et la liqueur redevient verte.

RECOURA (4) est parvenu à définir ces solutions et à assigner une constitution à leurs composants.

La première solution vert jaunâtre renferme le sel normal, les deux autres des composés anormaux. En effet, l'addition d'alcali à ces dernières solutions ne détermine pas la précipitation de l'hydrate chromique ; le chrome se trouve donc engagé dans un radical complexe. RECOURA parvient à établir leur constitution par les méthodes suivantes : Dosage de la quantité de soude nécessaire pour les neutraliser en présence de phénolphtaléine ; mesure de la chaleur dégagée par leur neutralisation ; par la cryoscopie.

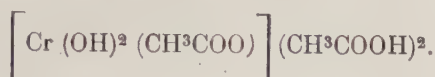
La solution violette obtenue en 10 jours renferme un acide monobasique, l'acide chromo-mono-acétique :



Les mesures thermochimiques et cryoscopiques montrent qu'il s'agit bien d'un acide monobasique.

La solution violette résultant de l'évolution en quelques

heures de la solution normale contient un acide bibasique, l'acide chromo-diacétique :



Enfin, la solution verte, résultant de l'évolution en un an de la solution normale, paraît renfermer un polymère par déshydratation de l'acide chromo-monoacétique. Cette solution verte peut être obtenue plus rapidement par ébullition de la solution violette en présence d'un excès d'acide acétique.

Les acides chromo-monoacétiques violet et vert peuvent être obtenus à l'état solide, par évaporation de leur solution et dessiccation sur SO^4H^2 en présence de vapeurs d'acide acétique.

Les solutions d'acétate chromique peuvent donc renfermer quatre composés différents : l'acétate normal, l'acide chromo-monoacétique violet, son polymère l'acide chromo mono acétique vert, l'acide chromo-diacétique. Dans les trois derniers, le chrome est dissimulé dans un anion complexe et les solutions ne précipitent pas par un excès d'alcali. BURTON a pu montrer que ces composés anormaux (au moins en ce qui concerne les acides chromo mono et di acétiques violets) ne sont pas des matières tannantes.

Werner suppose que ces produits résultent d'un processus spécial de polymérisation. La sphère de coordination renfermant 3 Cr reliés entre eux par les résidus acides X, ces composés pouvant eux-mêmes fixer un ou plusieurs résidus acides.



Sels des acides hydroxylés. — Il est intéressant de rapprocher de cette étude des acétates chromiques les observations de PROCTER et WILSON (7) sur l'action des sels des acides hydroxylés et en particulier de tartrates et de citrates, sur les solutions tannantes de sels chromiques.

Quand une solution d'un sel chromique est additionnée

d'un tartrate ou d'un citrate alcalin, ou en général d'un sel alcalin d'acide hydroxylé, on note un changement dans la teinte de la solution qui n'est plus précipitable par les alcalis. De telles solutions ne sont plus des solutions tan-nantes.

L'étude des acétates chromiques nous a montré que de telles solutions peuvent être obtenues avec d'autres sels organiques que les sels d'acides hydroxylés. Signalons aussi qu'un brevet a été pris pour le détannage du cuir au chrome au moyen de l'acide oxalique et des oxalates.

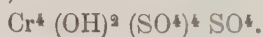
HYDROLYSE DES SELS CHROMIQUES

Les solutions aqueuses des sels chromiques ont une réaction acide; elles s'hydrolysent en donnant des sels basiques et de l'acide libre. Quand elles sont chauffées elles passent de la teinte violette à la teinte verte et ce phénomène est la conséquence d'une hydrolyse plus avancée. Le passage du composé violet au composé vert par chauffage est rapide; il n'en est pas de même du retour de l'état vert à l'état violet par refroidissement. Les faits observés varient d'ailleurs avec la dilution pour un même sel chromique et avec la nature de l'acide pour des sels différents; c'est ainsi que pour une solution d'azotate chromique, la solution verte obtenue par chauffage reprend la coloration violette dès qu'elle est refroidie, tandis que dans le cas de la solution du sulfate, la modification verte subsiste pendant plusieurs jours.

Nous avons vu précédemment dans l'étude du sulfate chromique, que RECOURA (4) a pu, grâce à cette circonstance, effectuer une étude thermochimique de cette solution verte et en conclure qu'un sixième de l'acide sulfurique du sulfate chromique se libère avec formation d'un sel basique dans lequel les 4/5 de l'acide sont dissimulés; il représente ce sel par la formule :



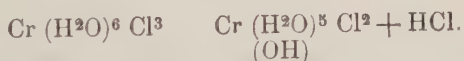
ou, selon SÉNÉCHAL;



RECOURA spécifie que ceci n'est vrai que dans les limites de concentration de ses expériences. D'après DENHAM, l'équation de RECOURA ne représente bien les faits que pour des concentrations voisines de une molécule pour quarante litres ; à des concentrations plus grandes, la différence entre la concentration en acide mesurée au moyen de l'électrode d'hydrogène et cette concentration calculée selon l'équation de RECOURA peut atteindre 700/0 ; il semble qu'il se forme plusieurs sels basiques. Malgré les travaux de DENHAM, RICHARDS et BONNET, la question reste obscure.

Selon SÉNÉCHAL (8), il faut distinguer deux sortes d'hydrolyse :

1° Une hydrolyse de première espèce, qui se produit avec plus ou moins d'intensité dans les solutions de toutes concentrations ; elle donne lieu à un équilibre pratiquement instantané entre le sel basique, l'acide, et le sel non décomposé. Le sel basique ainsi formé ne contient qu'un atome de métal dans sa molécule et retourne immédiatement à l'état de sel normal sous l'influence d'un acide. Avec le chlorure chromique, la forme de cette hydrolyse serait la suivante :



2° En solution très étendue à froid, ou en solution plus concentrée à chaud, il se manifeste une hydrolyse profonde, les sels basiques qui en résultent ont une composition plus complexe, ils renferment plusieurs atomes de chrome dans leur molécule et reviennent plus difficilement à l'état normal sous l'influence des acides.

L'hydrate chromique précipité des solutions violettes peut se combiner à trois molécules de SO^4H^2 pour donner le sulfate chromique normal violet. L'hydrate précipité des solutions vertes est de couleur verte, il ne peut se combiner qu'avec deux molécules de SO^4H^2 pour donner un sel basique vert qui ne se transforme pas en sel normal par addition d'acide.

L'hydrate chromique fraîchement précipité est soluble dans les solutions de soude et peut en être reprécipité par addition d'acides. Si on laisse vieillir cette solution alcaline, les hydrates chromiques qu'on peut en précipiter perdent peu à peu la faculté de former des sels. RECOURA (4) le met en évidence par les mesures exposées ci-dessous :

Age de la solution sodique :		0'	10'	1 heure.	2 heures.
Chaleur dégagée par l'action		$\left\{ \begin{array}{llll} 41^{\text{cal}},4 & 15^{\text{cal}},8 & 11^{\text{cal}},6 & 7^{\text{cal}},6 \\ \text{de 6 HCl sur Cr}^2(\text{OH})^6 \text{ pré-} & & & \\ \text{cipité.} & & & \end{array} \right.$			
4 heures.	7 heures.	24 heures.	7 jours.	1 heure.	60 jours.
$5^{\text{cal}},7$	$4^{\text{cal}},8$	$3^{\text{cal}},5$	$2^{\text{cal}},4$	$1^{\text{cal}},5$	$1^{\text{cal}},$

L'hydrate chromique gris bleu abandonné au vieillissement évolue de la même manière et devient de moins en moins soluble dans les acides.

Il existe donc un grand nombre d'hydrates chromiques, tous ces corps tendent vers un même état d'équilibre, dans lequel les groupes (OH) sont profondément dissimulés.

La solution étendue d'un sel chromique paraît évoluer en définitive vers cette substance, si l'on prend soin d'en éliminer l'acide au fur et à mesure de sa formation (SÉNÉCHAL [8]).

EVOLUTION DES SOLUTIONS CHROMIQUES.

Une solution de sel chromique fraîchement préparée ne se trouve donc pas en équilibre, elle évolue avec le vieillissement, même quand elle est maintenue à une température constante; cette évolution a été suivie et étudiée, dans le cas des solutions d'alun de chrome, par L. MEUNIER (9).

Il a appliqué à cette étude la méthode suivante: on ajoute, au moyen d'une burette, une solution titrée de carbonate de soude à un volume connu de la solution de sel chromique; le précipité formé par chaque goutte de solution alcaline se redissout d'abord rapidement et la liqueur reste limpide, puis, l'addition étant poursuivie, on arrive à un point tel que ce précipité ne se dissout plus et détermine dans la liqueur un trouble permanent; on note le nombre de centi-

mètres cubes de solution alcaline utilisée pour atteindre ce point; ce nombre varie avec l'état de la solution chromique essayée, il est représentatif de son état d'évolution.

Cette méthode ne permet pas de suivre cette évolution avec la même précision que la détermination des conductibilités électriques; elle présente l'avantage de la simplicité et, en outre, elle fournit un élément d'appréciation technique sur la plus ou moins grande facilité avec laquelle la solution étudiée abandonnerait de l'oxyde de chrome, si elle était utilisée pour le tannage. Ces études ont permis les conclusions suivantes :

Les quantités de CO^3Na^2 nécessaires pour déterminer la précipitation dans des solutions d'alun de chrome fraîchement préparées sont d'autant plus faibles que la solution est plus étendue et la température plus élevée.

La quantité de carbonate de soude nécessaire pour déterminer un commencement de précipitation dans une solution d'alun de chrome dépend de son âge; le phénomène comprend deux phases d'inégales durées.

1° Une phase relativement courte, durant de quelques heures à quelques jours, pendant laquelle le carbonate de soude nécessaire pour obtenir le commencement de précipitation permanente va en augmentant jusqu'à un maximum variant avec la dilution et la température.

2° Une phase relativement longue, durant plusieurs semaines et même plusieurs mois, pendant laquelle la quantité de carbonate de soude décroît régulièrement pour atteindre un minimum.

L'évolution des solutions d'alun de chrome chauffées pendant peu de temps est réversible. Si, au contraire, la durée du chauffage est prolongée, l'évolution tend à devenir irréversible, surtout lorsque le chauffage a lieu en vase clos, à température égale ou supérieure à 100°.

Les solutions chromiques envisagées comme des solutions colloïdales.

Le tannage au chrome s'effectue dans des liqueurs basiques qui ne laissent pas déposer par évaporation de composés chromiques cristallins, et l'on peut envisager dans ces solutions l'existence de composés colloïdaux, soit l'hydrate chromique, soit des complexes renfermant de l'hydrate chromique.

Si nous envisageons la dispersion de l'hydrate chromique, nous sommes conduits à deux types de solutions. Dans l'un d'eux, l'hydrate chromique sera dispersé dans un excès d'alcali et les particules porteront des charges électriques négatives. Dans l'autre, l'hydrate chromique est dispersé dans un excès de sel normal et porte des charges positives; de telles solutions sont aisément obtenues en ajoutant un défaut d'alcali à une dissolution d'un sel de chrome normal.

Les solutions alcalines ont été étudiées par HERTZ et FISHER (10) (dialyse); CHATEGI et DHAR (11) (conductibilité électrique); HILDEBRAND (12); WOOD et BLACK (13). Il résulte de ces travaux que ces solutions doivent être considérées comme des dispersions colloïdales d'hydrate chromique et non pas de chromite alcalin, le peptiseur serait l'excès d'alcali et peut-être des traces de chromite alcalin.

SOLUTIONS COLLOÏDALES D'HYDRATE CHROMIQUE PEPTISÉ PAR UN EXCÈS DE SEL NORMAL.

Les dispersions en milieu alcalin sont sans intérêt pour le tanneur, le phénomène du tannage ne se produit pas dans ces solutions et ce sont les dispersions en milieu acide qui constituent les liqueurs usuelles de tannages; leur constitution apparaît comme très complexe. Deux cas ont été plus spécialement étudiés; celui de l'hydrate

chromique peptisé par un excès de chlorure chromique et celui de l'hydrate chromique peptisé par le sulfate chromique.

Hydrate chromique peptisé dans la solution de chlorure chromique. — En 1901, FISHER (14) étudie la solubilité de l'hydrate chromique dans une solution violette de chlorure chromique, il constate que cette solubilité n'est pas directement proportionnelle à la concentration en CrCl^3 . Les solutions remarquablement stables ne précipitent, ni par les électrolytes, ni par chauffage prolongé au bain-marie. FISHER (14) conclut à la présence simultanée d'hydrate peptisé et de sel basique.

La dialyse sur membranes végétales est étudiée par NIEDLE et BARAB (15) et ne donne pas de résultats clairs. Effectuée à haute température, 80°C , elle permet à ces auteurs l'obtention de sols purs d'hydrate chromique. Ils peuvent alors constater que la stabilité de l'hydrate chromique colloïdal est la conséquence d'une dialyse incomplète, les sols purs étant très instables.

La conductibilité électrique de ces solutions a été étudiée par NIELS-BJERRUM (6). En ajoutant à des solutions de chlorure chromique des quantités croissantes de soude, il observe :

1° Que la conductibilité décroît jusqu'à addition de 1 molécule de NaOH pour 1 molécule de CrCl^3 ;

2° Que la conductibilité croît lentement ensuite jusqu'à addition de 3 molécules de NaOH ;

3° La conductibilité croît ensuite rapidement. Ceci implique la formation d'un composé défini $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}^2$; ces faits sont confirmés par DENHAM.

Hydrate chromique dispersé dans la solution de sulfate chromique. — T. W. RICHARDS et F. BONNET (17) ont étudié l'équilibre variable des solutions de sulfate chromique. Ils ne parviennent pas à démontrer la présence dans ces solutions d'un sel basique défini, ni d'une substance à l'état colloïdal.

F.-L. SEYMOUR-JONES (17) a pratiqué l'ultrafiltration d'une solution basique de sulfate chromique. Cette solution avait été préparée en réduisant une solution de bichromate de potassium par l'acide sulfureux, l'excès de SO^2 étant éliminé par ébullition. La composition globale de cette liqueur correspondait à un sel de formule SO^+CrOH , elle renfermait 4 à 5 0/0 de dithionate de chrome. Les membranes filtrantes employées ont été, soit des disques de collodion, soit des disques obtenus en imprégnant du papier filtre avec des solutions de gélatine de concentrations diverses, 1 et 5 0/0; ces disques sont ensuite durcis par immersion dans une solution de formol à 4 0/0.

La solution a passé à travers ces membranes sans que sa composition soit changée, aucune particule colloïdale n'a été retenue par les filtres; en 12 jours, par dialyse, la solution passe complètement à travers ces membranes. L'existence d'une substance à l'état colloïdal dans de telles solutions n'est donc pas démontrée.

Electrophorèse des solutions chromiques. — L'hydrate chromique peptisé en milieu acide doit, comme les autres hydrates métalliques en solution colloïdale dans les mêmes conditions, être porteur de charges électriques positives. L'électrophorèse montre, en effet, toujours un déplacement de composés chromiques vers la cathode; cependant, certains auteurs constatent parallèlement un déplacement vers l'anode et concluent à l'existence dans les solutions basiques de chrome de complexes électronégatifs.

BASSET (17) a constaté ce fait pour des solutions de sulfate chromique basique obtenues en réduisant le bichromate de sodium par l'acide sulfureux. RICEVUTO l'a constaté pour des solutions d'alun de chrome.

PAULI (17) a étudié les solutions basiques de sels d'aluminium et de zirconium; la détermination des conductibilités électriques des points de congélation et de l'électrophorèse de ces solutions l'amène à conclure que la coexistence de complexes colloïdaux positifs et négatifs doit être

considérée comme générale pour tous les sols d'oxydes métalliques.

F.-L. SEYMOUR-JONES (17) a soumis à l'électrophorèse des solutions de sel chromique diverses. Il a employé pour ces expériences le tube en U décrit par MICHAELIS (18). Les résultats qu'il a obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

	SOLUTIONS ESSAYÉES	COMPOSITIONS	MIGRATION
(1)	$\text{Na}^+\text{Cr}^2\text{O}^7$ réduit par SO^2 liqueur vieille de 13 mois.	239 ^{er} ,9 de Cr^2O^3 ‰ tout excès de SO^2 éliminé.	A la fois à l'anode et à la cathode.
(2)	$(\text{SO}^4)^-\text{Cr}^3$ solution fraîche.	0,2 M Verte.	Cathode seulement.
(3)	Même solution que (2) chauffée et refroidie.		Cathode seulement.
(4)	Solution n° 3 + NaOH .	Basicité correspondant à $\text{SO}^4\text{Cr}(\text{OH})$.	A l'anode et à la cathode.
(5)	Produit commercial solution fraîche.	Sulfate basique 160 ^{er} ‰ Cr^2O^3 .	A l'anode et à la cathode.
(6)	Produit commercial solution vieillie (34 mois).	165,5 ‰ Cr^2O^3	A l'anode et à la cathode.
(7)	$\text{CrCl}^3 + \text{NaOH}$ (chauffée et refroidie).	La dissolution est effec- tuée en chauffant CrCl^3 avec un peu de CrCl^3 . Composition : $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}^2$ 45 ^{er} Cr^2O^3 ‰.	Cathode seulement.
(8)	Alun de chrome fraîche.	0,2 M Violette.	Cathode seulement.
(9)	Solution n° 8 chauffée et refroidie.	0.2 M Verte.	Cathode seulement.
(10)	Solution n° 9 + NaOH .	Basicité $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}^4$.	Cathode seulement.

De tous ces travaux, nous retiendrons que les solutions basiques de sels chromiques peuvent renfermer à la fois de l'hydrate chromique dispersé à l'état colloïdal et des sels basiques de chrome, ces derniers pouvant eux aussi exister dans la solution à l'état colloïdal. Dans ces solutions, il peut exister des composés chromiques colloïdaux porteurs de charges positives et des composés porteurs de charges négatives, la présence des composés chargés négativement est démontrée dans les solutions de sulfate chromique et très douteuse dans celles du chlorure.

La constitution des composés basiques reste douteuse. Il est vraisemblable que chaque solution basique en renferme plusieurs et que pour chaque température et chaque dilution, un équilibre s'établit entre ces composés, le sel normal et l'hydrate chromique colloïdal. L'état d'équilibre peut ne se réaliser que lentement et la solution évolue pendant de longues périodes de temps quand une de ses conditions, température, dilution ou basicité a été modifiée.

Nous n'avons aucun renseignement sur la dimension des particules colloïdales dans les solutions chromiques ; elles sont vraisemblablement toujours très petites dans le cas des solutions utilisées pour le tannage. Ces solutions ne sont pas opalescentes, elles sont très stables à l'action des électrolytes, elles diffusent rapidement à l'intérieur du tissu dermique.



LES LIQUEURS DE TANNAGE

Le tanneur effectue le tannage dans des solutions basiques de sels chromiques obtenues par l'un des deux modes suivants :

a) La liqueur est obtenue à partir d'un sel chromique défini. C'est toujours à l'alun de chrome et de potassium que s'adresse le praticien. On prépare une solution concentrée de ce sel et on lui ajoute une solution de carbonate de soude. La basicité de la liqueur varie en raison de la quantité de carbonate de soude ainsi introduit; cette quantité est toujours inférieure à celle nécessaire pour déterminer dans la liqueur un précipité permanent d'hydrate chromique. On obtient un bon tannage avec une liqueur renfermant $9^{\frac{1}{2}}$ de CO^3Na^2 pour 100 kil. d'alun de chrome.

b) La liqueur est préparée à partir d'un bichromate; on s'adresse alors au bichromate de soude. On prépare une solution concentrée de ce sel, on lui ajoute de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, puis un réducteur. De la quantité d'acide utilisé dépend la basicité de la liqueur obtenue. Les liqueurs de basicité moyenne sont préparées avec 100 kil. de bichromate de soude et 100 kil. d'acide sulfurique. Cette basicité peut d'ailleurs être modifiée ultérieurement par addition de carbonate de soude. Le réducteur peut être minéral; c'est alors SO^2 ou SO^3Na^2 ou SO^3NaH ou $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$; il peut être organique. On emploie alors la glycérine, le glucose, l'amidon, la dextrine, la cellulose, cette dernière sous forme de pâte de cellulose ou de déchets cellulosiques divers, sciure de bois, tannée épuisée.

Dans les deux cas, on obtient une liqueur concentrée, un extrait, qui sera dilué au moment de l'emploi.

Les constituants possibles de la première liqueur sont : le sulfate chromique normal, le ou les sulfates basiques de chrome, l'hydrate chromique peptisé, l'acide sulfurique libéré par hydrolyse, un sulfate alcalin (sulfate de potassium).

Cette liqueur ne sera pas identique à elle-même si elle a été préparée à froid ou si la dissolution de l'alun de chrome a été effectuée à chaud ; nous avons vu que l'élévation de la température provoque une hydrolyse plus profonde du sel chromique, libère une grande quantité d'acide sulfurique et détermine la formation de complexes qui font difficilement retour à l'état normal.

Dans la seconde liqueur, outre les constituants précédents, nous trouverons : une quantité variable de réducteur en excès et des produits de l'oxydation incomplète de ce réducteur.

Quand le réducteur est organique (composés hydrocarbonés), il donne naissance à une série d'acides de la série grasse dont la nature et la quantité dépendent des conditions dans lesquelles on aura réalisé la réduction ; en particulier de la dilution au début de l'opération et de la température atteinte. Ces acides forment dans la liqueur des sels chromiques ; l'étude des propriétés particulières des sels organiques du chrome nous montre l'importance de cette considération.

La réduction d'un mélange de bichromate de soude et d'acide sulfurique ou chlorhydrique s'effectue avec un dégagement de chaleur considérable. La masse n'étant pas refroidie, sa température s'élève au voisinage de 100°, la liqueur ainsi obtenue aura donc toujours subi une hydrolyse profonde.

MÉTHODES D'ANALYSE DES LIQUEURS POUR TANNAGE AU CHROME.

L'incertitude qui règne sur la nature des sels basiques de chrome ne permet pas de doser les éléments constitutifs réels d'un bain de tannage. On se contente de déterminer un certain nombre de chiffres ou d'indices plus ou moins représentatifs des propriétés tannantes de la liqueur examinée. Ce sont :

- 1° La teneur en oxyde de chrome total ;
- 2° Les indices d'acidité et de basicité ;
- 3° L'indice de floculation ;
- 4° L'acidité actuelle de la liqueur (valeur de pH).

La richesse en sels neutres joue un rôle important que nous étudierons en son temps ; cette richesse peut être déduite avec une approximation suffisante des proportions de bichromate de soude ou d'alun de chrome et de carbonate de soude utilisés pour la confection du bain.

1° *Dosage de l'oxyde de chrome total.* — Le dosage pondéral de l'oxyde de chrome par précipitation de l'hydrate chromique est long et donne des résultats toujours trop élevés ; l'hydrate chromique entraîne en effet toujours, pendant sa précipitation, des électrolytes présents dans la liqueur et il n'est pas possible de l'en débarrasser entièrement par lavage.

La méthode volumétrique de ALDEN (19) donne rapidement des résultats précis.

On mesure dans une fiole conique une quantité de liqueur renfermant au plus 0,03 grammes d'oxyde de chrome, on ajoute peu à peu une petite quantité de peroxyde de sodium, le sel chromique se transforme entièrement en chromate de sodium, on fait bouillir un temps suffisant pour détruire tous les composés peroxygénés (20), on refroidit, on acidifie fortement par HCl (10 cc.),

puis on ajoute en excès une solution d'iodure de potassium. L'acide chromique libère de l'iode selon l'équation :



la réaction est complète en 5'. On titre alors l'iode libéré par la solution N/10 d'hyposulfite de soude :

$$1 \text{ cmc S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \text{ N/10} = 0,0253 \text{ Cr}_2\text{O}_3.$$

2° *Indices d'acidité et de basicité.* — Considérons notre liqueur chromique comme constituée par du sel normal et une certaine quantité d'oxyde de chrome en excès (Oxyde de chrome basique).

L'oxyde de chrome total contenu dans la liqueur sera la somme de l'oxyde de chrome combiné à l'état de sel normal et de l'oxyde de chrome basique.

Nous appellerons indice d'acidité l'oxyde de chrome combiné à l'état de sel normal exprimé pour 100 d'oxyde de chrome total, soit le rapport :

$$\frac{\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ combiné} \times 100}{\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ total.}}$$

Et nous désignerons sous le terme d'indice de basicité l'oxyde de chrome basique exprimé pour 100 d'oxyde de chrome total, soit :

$$\frac{\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ basique} \times 100}{\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ total.}}$$

Comme :

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ combiné} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ basique} = \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ total.}$$

Il en résulte que :

$$\text{indice d'acidité} + \text{indice de basicité} = 100.$$

Ces deux nombres sont donc réciproques et l'un d'eux est le complément à 100 de l'autre.

Une solution normale d'un sel chromique aura pour indice d'acidité 100 et pour indice de basicité 0.

Le calcul de ces indices exige la connaissance de la teneur en oxyde de chrome total, d'une part, et d'autre part de la teneur en oxyde de chrome combiné ou en oxyde basique.

Nous avons exposé la méthode de dosage de Cr^2O^3 total. Il n'est pas possible de doser directement Cr^2O^3 basique; par contre, il est aisé de doser l'acide combiné à l'état de sel chromique et d'en déduire la quantité équivalente de Cr^2O^3 constituant avec lui le sel normal.

Dosage de l'acidité (PROCTER, Mc CANDLISH) (20). — Cette méthode est basée sur la facilité avec laquelle les sels chromiques subissent l'hydrolyse à 100° , de sorte que leurs solutions bouillantes restent acides à la phénolphthaléine, tant que la totalité de l'hydrate chromique n'a pas été précipité par une solution alcaline. Dans une capsule de porcelaine, on mesure un volume de liqueur renfermant au plus 0,3 gr. de Cr^2O^3 , on dilue à 500 cc. avec de l'eau distillée, on porte à l'ébullition et on titre à cette température avec une solution de soude normale en présence de phénolphthaléine. Si la liqueur renferme des acides volatils, on recommence le titrage, en ajoutant à froid la presque totalité de la soude nécessaire, on termine le titrage à l'ébullition.

D'après la relation :



une molécule gramme (152 grammes) de Cr^2O^3 sont déplacés par 6 molécules grammes de soude, soit par 6 litres de soude normale. 1 cc. de soude normale correspond donc à :

$$\frac{152}{6000} = 0,02533 \text{ grammes d'oxyde de chrome combiné.}$$

Ce mode d'expression de la basicité dû à SHORLEMNER permet de comparer entre elles des liqueurs renfermant des

sels chromiques de différents acides, elle est préférable à l'expression par le rapport $\frac{\text{Cr}^2\text{O}^3}{\text{SO}_3}$ également employé.

Les liqueurs communément employées en tannerie présentent un indice de basicité voisin de 33,3 (indice d'acidité 66,6); un tiers de l'oxyde de chrome total s'y trouve donc à l'état basique, les sels chromiques qu'elles renferment ont la composition globale $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}^4$.

Acidité actuelle de la liqueur de tannage. — L'acidité (ou la basicité) d'une liqueur de tannage telle que nous venons de la définir nous renseigne sur la composition analytique de cette liqueur, mais ne nous renseigne pas sur son acidité actuelle; celle-ci dépendra de plusieurs facteurs, en particulier, de la nature du radical acide uni au chrome, de la présence d'électrolytes, de l'état d'hydrolyse du sel de chrome. Deux liqueurs de composition analytique rigoureusement identiques, par exemple deux solutions d'alun de chrome, de même concentration, auront la même basicité, mais si l'une d'elles a été préparée à froid et l'autre à l'ébullition, elles présenteront pour leurs concentrations en ions H^+ des valeurs très différentes.

La détermination de la concentration en ions H^+ peut être faite par la méthode électrométrique (BLOCKER), cette méthode n'est pas d'une application aisée dans la pratique industrielle. La méthode colorimétrique ne donne pas de résultats précis en raison de la coloration trop intense des solutions.

BURTON, WOOD et GLOVER (21) ont déterminé par la méthode des piles de concentration les valeurs de pH de liqueurs violettes et vertes d'alun de chrome et parallèlement l'indice de floculation (nombre de centimètres cubes d'une liqueur de soude N/10 nécessaires pour provoquer un début de précipitation de $\text{Cr}^2(\text{OH})^6$). Ils ont pu constater que l'indice de floculation est une fonction de la concentration en ions H^+ , ces deux valeurs étant données par une

équation de la forme :

$$\frac{H \times 10}{P + 10} = K$$

dans laquelle H est la concentration en ions H^+ , P l'indice de floculation et K une constante propre à la liqueur envisagée.

Indice de floculation. — C'est le nombre de centimètres cubes d'une solution de soude décinormale nécessaires pour déterminer la formation d'un précipité permanent dans 10 cc. de la liqueur.

Cette détermination sera faite à la concentration de l'emploi.



LA PEAU EN TRIPE

La peau, au moment où elle va être soumise au tannage, a été débarrassée, d'une part, de l'épiderme et des poils, d'autre part, des chairs adhérentes; elle est réduite au derme ou chorion et reçoit le nom de peau en tripe. L'ensemble des opérations qui l'on amenée à cet état se nomme le travail de rivière, il comprend : un traitement par des solutions alcalines (pelanage) qui détermine la chute des poils et provoque en même temps un gonflement considérable des tissus, des opérations mécaniques, et des lavages en liqueurs faiblement acides qui amènent la peau à une réaction voisine de la neutralité. La façon dont est conduit le travail de rivière a une grande influence sur les qualités marchandes du cuir fini.

La peau en tripe se présente sous la forme d'une substance blanche, molle, de toucher visqueux, gorgée d'eau (77 0/0 environ). Le côté externe par rapport à l'animal (nommé côté fleur) montre la trace des gaines des poils invaginées dans le derme, le côté opposé (côté chair) présente la trace du réseau des vaisseaux sanguins.

La peau en tripe est constituée par un tissu fibreux où dominant des fibres blanches, ou fibres collagènes, et où l'on distingue d'autres fibres plus fines, fibres élastiques, dont la substance constitutive est l'élastine. Le liquide interfibrillaire renferme des protéines plus ou moins hydrolysées et des protéines coagulables, enfin il subsiste dans le tissu dermique de petites quantités de kératines provenant des éléments épidermiques incomplètement éliminés.

Les proportions de ces substances élémentaires peuvent varier dans de larges mesures et dépendent de la façon dont a été conduit le travail de rivière, la substance consti-

tutive des fibres collagènes, le collagène est toujours l'élément dominant, d'après ROSENTHAL (22), sa teneur peut atteindre 93 0/0, c'est lui qui absorbe les matières tannantes au cours du tannage.

Propriétés du collagène. — Les fibres collagènes traitées par l'eau à une température supérieure à 80° se transforment en gélatine soluble à chaud et dont la solution se prend en gelée par refroidissement. A la température ordinaire, le collagène se gonfle dans l'eau et plus encore dans les solutions acides ou alcalines diluées mais ne se dissout pas.

Le collagène est une substance azotée appartenant au groupe des protéines. L'étude des produits d'hydrolyse de ces substances (SCHUTZEMBERGER) ainsi que les essais de synthèse de FISHER les font considérer comme des produits de condensation des acides aminés leur molécule, très grosse, peut être représentée schématiquement par :



La gélatine résultant d'une première hydrolyse et vraisemblablement d'une première fragmentation de la molécule du collagène, possède des propriétés très voisines. C'est sur la gélatine que LÆB, MISS JORDAN LLOYD, puis PROCTER et WILSON ont effectué les travaux qui sont actuellement à la base de nos connaissances sur les propriétés de la peau. Les conclusions de ces savants ont d'ailleurs été vérifiées pour la peau par PORTER et par ATKIN.

La gélatine, comme le collagène, quand elle est soumise à l'action de l'eau, se gonfle en absorbant une certaine quantité de liquide, quantité qui, pour une même température, demeure fixe après un contact d'une durée suffisante pour établir l'équilibre.

Si l'on remplace alors l'eau dans laquelle baigne la gélatine par une solution acide ou alcaline diluée, on constate dans les deux cas que le gonflement prend une

valeur plus grande, valeur mesurable par la quantité d'eau retenue.

Si la solution extérieure est remplacée par une solution saline (chlorure de sodium par exemple), le gonflement diminue et peut prendre, pour de grandes concentrations salines, une valeur inférieure à celle obtenue avec l'eau pure.

Tous ces phénomènes se produisent avec évidence sur la peau en tripe. Ils sont utilisés dans la pratique de la tannerie. L'opération connue sous le nom de picklage consiste à dégonfler par l'action d'une solution saturée de sel la peau gonflée par une solution acide.

Les travaux de PROCTER (23) donnent au gonflement une explication rationnelle; nous les résumerons brièvement.

La gélatine, dont la molécule renferme à la fois des groupements acides et des groupements basiques, est une substance amphotère, capable de donner des gélatinates et des sels de gélatine.

En solution acide, la gélatine se comporte comme une base; elle donne des sels de gélatine, elle porte des charges électriques positives; en solution alcaline, elle se comporte comme un acide, donne des sels de gélatine et porte des charges négatives.

On conçoit aisément que dans un milieu à réaction convenable (possédant une concentration en ions H^+ bien déterminée) la gélatine ne possède plus aucune charge, ne soit plus ni base ni acide. La valeur de pH d'un tel milieu est le point isoélectrique de la gélatine.

Si l'on détermine pour une telle substance les courbes de titrage en portant des abscisses les valeurs de pH et en ordonnées les quantités croissantes d'acide ou d'alcali ajoutées à la solution, les courbes obtenues par le titrage acide et le titrage alcalin seront symétriques et se croiseront au point isoélectrique.

Si la constante de dissociation de la fonction acide est égale à celle de la fonction basique, ou en d'autres termes

si la substance représente à la fois un acide et une base de forces rigoureusement égales, le point isoélectrique coïncidera avec le point neutre pH 7. Pour la plupart des protéines, il n'en est pas ainsi ; pour la gélatine, le point isoélectrique se trouve à pH 4,8 ; pour le collagène, aux environs de pH 5.

Au point isoélectrique, les protéines présentent un ensemble de propriétés maxima ou minima ; en particulier, c'est au point isoélectrique que se place le minimum de gonflement.

PROCTER considère qu'au point isoélectrique, la gélatine base ou acide extrêmement faible sera très peu ionisée ; par contre, les gélatinates alcalins ou alcalino-terreux, ainsi que les sels de gélatine, seront fortement ionisés comme le sont tous les sels d'acides forts et de base faible ou d'acides faibles et de base forte. D'autre part, ces sels seront aussi fortement soumis à l'hydrolyse, de sorte que la réaction :



sera réversible et conduira à un équilibre déterminé pour chaque concentration en HCl de la solution extérieure.

Si donc nous plongeons une feuille de gélatine dans une solution diluée d'acide chlorhydrique, nous aurons, quand l'équilibre sera réalisé, d'une part, dans la solution extérieure, des ions H^+ et des ions Cl^- ; et d'autre part, dans la gelée des ions gélatine⁺, des ions Cl^- , du chlorure de gélatine et des ions H^+ et Cl^- provenant de la solution retenue par gonflement. Les ions H^+ et Cl^- peuvent diffuser aisément de la gelée à la solution extérieure ou vice versa les ions gélatine⁺ ne sont pas diffusibles.

Nous nous trouvons donc en présence d'un système analogue à ceux étudiés par DONNAN. Si de part et d'autre d'une membrane se trouvent deux solutions salines possédant des ions communs diffusibles et que d'un côté de

cette membrane la solution renferme en outre un sel possédant un ion diffusible et un ion non diffusible, il s'établit un équilibre tel que la concentration en ions diffusibles, du côté où se trouve l'ion non diffusible, est plus grande que de l'autre côté de la membrane, la pression osmotique exercée sur le côté où se trouve l'ion diffusible sera plus grande.

La gelée que nous avons placée dans une solution diluée d'acide chlorhydrique contiendra un excès d'ions diffusibles $\bar{\text{Cl}}$; la pression osmotique interne sera plus grande que la pression externe; elle aura pour effet de distendre la gelée et de la gonfler jusqu'à un point tel qu'elle soit exactement contre-balancée par les forces réunies de la pression osmotique externe et de la résistance due à l'élasticité de la gelée. Le gonflement sera d'autant plus grand que la valeur de l'excès de la concentration en ions $\bar{\text{Cl}}$ à l'intérieur du gel sur celles des ions $\bar{\text{Cl}}$ dans la solution externe sera plus grande.

Pour une concentration quelconque de la solution extérieure, l'équilibre résultant de l'hydrolyse provoquera la formation d'une quantité bien déterminée de sel de gélatine et une concentration en ions déterminée de la gelée. Dans la solution externe électriquement neutre, la concentration en ions $\bar{\text{Cl}}$ est égale à la concentration en ions H^+ ; par conséquent, dans une solution d'un acide pur à une valeur donnée de pH correspondra un gonflement déterminé.

Si, dans la solution externe supposée au point isoélectrique, nous introduisons progressivement un acide, pendant les premières additions, l'équilibre d'hydrolyse s'établissant provoquera la formation de quantités rapidement croissantes de sel de gélatine, la pression osmotique interne croîtra rapidement et avec elle le gonflement. Puis, pour de nouvelles additions de gélatine s'approchant de plus en plus de son point de saturation, l'équilibre deviendra tel que la solution externe s'enrichira en ions plus vite que la gelée, la pression osmotique externe opposée au

gonflement croîtra plus vite que la pression interne, le gonflement diminuera. La courbe dressée en portant en abscisses les valeurs de pH et en ordonnées les valeurs du gonflement passera donc par un maximum ; l'expérience a montré que, pour tous les acides, ce maximum se produit aux environs de pH 2,4.

Pour différents acides monobasiques, le gonflement aura la même valeur pour une même valeur de pH. Avec les acides bibasiques pour une même valeur de pH, le gonflement sera constant et sa valeur sera la moitié de celle obtenue avec les acides monobasiques. La présence dans la solution externe d'un sel du même anion enrichira cette solution en anions, augmentera la pression osmotique externe et diminuera le gonflement.

Tous ces faits ont pu être vérifiés expérimentalement.

Les gonflements acides et alcalins se trouvent donc expliqués par cette théorie, basée sur nos connaissances de l'osmose et de l'hydrolyse. Il existe des cas où des gonflements se produisent qui ne paraissent pas relever des mêmes causes. Ce sont ceux que STIASNY a mis en évidence en traitant la poudre de peau par des solutions de divers sels neutres à différentes concentrations et au même pH. Les anions des sels alcalins essayés, classés selon la valeur du gonflement qu'ils provoquent reproduisent la série de HOFMEISTER.

Précédemment, BENNET (24), dans une théorie du gonflement basée sur la tension superficielle, avait classé les anions et les cations en série analogues (séries lyotropes).

THÉORIES ET MÉCANISME DU TANNAGE

Tannage à un bain.

Des explications théoriques diverses ont été données jusqu'à ce jour au phénomène du tannage au chrome ; elles sont surtout spéculatives et ne sont pas appuyées par des faits expérimentaux précis.

Selon KNAPP (25), tous les tannages sont la conséquence d'une déshydratation du tissu fibreux, les fibres ainsi déshydratées peuvent alors être entièrement séchées sans s'agglutiner entre elles, de sorte que le cuir obtenu garde en partie la souplesse de la peau à l'état humide. KNAPP montre que de la peau déshydratée par macération prolongée dans l'alcool, ou dans des mélanges d'alcool et d'éther puis débarrassée de ces substances par évaporation, présente l'aspect et la souplesse d'un cuir réellement tanné. Dans le cas du tannage au chrome, il se produit en outre une précipitation de l'oxyde de chrome à la surface des fibres ; les fibres ainsi enrobées pourront aisément jouer les unes sur les autres.

La déshydratation ainsi mise en évidence peut, en effet, être constatée dans tous les tannages et c'est d'un fait d'importance capitale, elle ne suffit cependant pas à expliquer toutes les différences qui existent entre les propriétés de la peau et du cuir tanné. MEUNIER et SEYEWETZ (26) ont montré que cette déshydratation pouvait être obtenue par l'action de solutions salines diverses à haute concentration (solutions saturées de carbonates alcalins, de sulfates alcalins, d'hyposulfite de soude, etc...). La peau traitée par ces solutions, puis séchée à fond, présente l'aspect du cuir. Cependant cette peau, de même que celle qui a été déshydratée par l'alcool, reprend immédiatement l'aspect et les propriétés de la peau en tripe quand elle est soumise à l'action

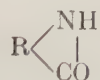
de l'eau. Un cuir réellement tanné peut être lavé puis séché sans perdre ses propriétés caractéristiques. Dans le cas du tannage au chrome, le cuir peut même être soumis à l'action de l'eau bouillante sans que ses propriétés apparentes soient profondément altérées. Le tannage ne consiste donc pas en une déshydratation pure et simple.

Plus récemment, MOELLER (27) a donné une explication physico-chimique générale à tous les phénomènes de tannage. Selon lui, toute liqueur tannante doit renfermer deux substances (ou deux groupes de substances) : l'une une solution vraie (le peptiseur), l'autre en solution colloïdale (la substance peptisée). Le tannage ne peut avoir lieu que si ces deux substances sont présentes. Elles doivent être de même nature chimique ; le peptiseur doit pouvoir former avec la substance peau une solution solide. Dans ces conditions, la peau absorbe tout d'abord le peptiseur, cette absorption ne constitue pas un tannage, mais elle provoque une diminution dans la concentration du peptiseur telle que le corps peptisé s'insolubilise sur la fibre. MOELLER (27) applique cette théorie aux tannages minéraux et en particulier au tannage au chrome.

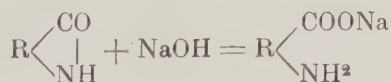
D'autres auteurs ont vu dans le tannage un phénomène chimique.

FAHRION (28) a supposé la formation d'un composé comparable à un sel entre la peau agissant comme un acide et l'hydrate chromique.

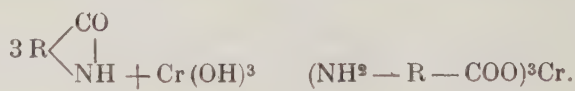
Cette hypothèse est considérée comme possible par WILSON (29). Les groupements acides (COOH) et basiques (NH²) de la molécule protéique peuvent être libres ou se saturer, cette molécule, pouvant alors être représentée par le schéma :



Dans ce dernier cas, un alcali, tel la soude, pourrera réagir de la façon suivante :



l'hydrate d'un métal trivalent tel $\text{Cr}(\text{OH})^3$ donnera



L'étude de l'action des acides sur la gélatine et le collagène comme des bases monovalentes dont les poids moléculaires respectifs seraient 768 et 750. En se plaçant dans cette hypothèse, il calcule que la plus petite quantité d'oxyde de chrome nécessaire pour transformer le collagène en composé chromique, sera :

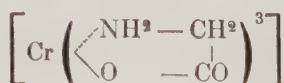
$$\frac{152 \times 100}{6 \times 750} = 3,38.$$

Il est d'autre part pratiquement admis qu'un cuir au chrome, pour être convenablement tanné, ne doit pas renfermer moins de 2,8 grammes à 3 grammes de Cr^2O^3 . Wilson voit dans cette coïncidence un fait à l'appui de la théorie exposée ci-dessus.

FAHRION (30), en 1915, a noté l'analogie de nature que l'on peut constater entre les complexes formés par le chrome avec les acides aminés et le cuir au chrome.

GUSTAVSON (31) indique que, les amino-acides étant les produits principaux de l'hydrolyse du collagène, leurs complexes peuvent être envisagés comme les prototypes du cuir au chrome.

Selon Werner, le glycocollate de chrome pourrait se représenter comme suit :



Le résidu glyocolle étant lié au chrome par ses valences primaires et secondaires. La structure des polypeptides permet toutefois de supposer des systèmes plus compliqués : GUSTAVSON (31).

Le tannage au chrome à un bain et le tannage végétal présentent dans leurs conditions d'assez nombreuses analogies ; F. C. THOMPSON et W. R. ATKIN (32) tentent de

donner à ces deux tannages une explication commune et d'appliquer au tannage au chrome la théorie proposée par PROCTER et WILSON pour le tannage végétal.

PROCTER et WILSON (33) ont supposé que le tannage végétal est dû à la formation d'un composé colloïdal insoluble par suite de la neutralisation des charges électriques positives de la substance peau en milieu acide, par les charges négatives portées par les particules de tannin.

Pour que cette théorie soit applicable au tannage au chrome, il faut donc qu'il existe dans les liqueurs de tannage un composé chromique porteur de charges négatives. Or, en règle générale, les hydrates métalliques en solution acide sont chargés positivement. ATKIN (32) s'appuyant sur les travaux de RICEVUTO, PAULI, considère comme possible la coexistence de complexes colloïdaux négatifs et positifs dans les liqueurs tannantes.

F.-L. SEYMOUR-JONES (17), n'ayant pas pu vérifier expérimentalement l'existence de ces complexes négatifs dans toutes les solutions tannantes, conteste la valeur de cette théorie.

Dans la liqueur tannante, la peau n'absorbe pas uniquement de l'oxyde de chrome, mais fixe en même temps des quantités variables de l'acide du sel chromique présent.

D'après KNAPP (25), KRUTWIG et DALIMIER (34), PAESLER (34), la peau absorbe l'acide et le chrome dans les proportions mêmes dans lesquelles ces éléments existent dans la liqueur de tannage, de sorte que la basicité de cette dernière ne se trouve pas modifiée. PROCTER et GRIFFITH ont pu constater qu'il n'en est pas ainsi et dans leurs essais le sel absorbé est plus basique que celui de la liqueur de tannage.

Dans les essais de KORNER (34) et de EITNER (34), le sel absorbé est au contraire plus acide.

STIASNY (34) reprend cette étude; il considère que si l'on tient compte de l'hydrolyse des sels chromiques en solutions aqueuses, on se trouve en présence de solutions renfermant toujours une partie acide (acide libéré par hydrolyse) et une partie basique. La partie acide est cristalloïde,

elle diffuse rapidement dans le tissu dermique. La partie basique colloïdale diffuse néanmoins, mais beaucoup plus lentement.

La peau, au contact d'une telle solution, doit absorber d'abord rapidement l'acide, puis le composé chromique. Il se produira donc dans la liqueur de tannage des variations dans la basicité qui dépendront des conditions de l'expérience. Ces vues sont confirmées expérimentalement par STIASNY (34), puis par GRILICHES (35).

RÉALISATION PRATIQUE DU TANNAGE A UN BAIN

Le traitement de la peau en tripe par les solutions basiques de sels de chrome dont nous avons exposé les modes de préparation, est le plus souvent réalisé avec agitation dans l'appareil connu sous le nom de « foulon ». Le foulon du tannage est un grand tambour de bois pourvu d'une porte pour l'introduction des peaux et tournant autour de son axe. Ses tourillons sont creux et permettent l'introduction des liqueurs servant au tannage.

La peau en tripe est introduite dans le foulon, que l'on met en marche, avec de l'eau et des quantités variables de sel marin. On ajoute alors par le tourillon creux la liqueur tannante. L'opération est prolongée jusqu'à tannage complet. On peut vérifier que ce dernier point est réalisé, en traitant par l'eau à l'ébullition un petit échantillon du cuir obtenu. Quand ce cuir ne se déforme plus sous l'action de l'eau bouillante et paraît ne pas subir d'altérations, le tannage est considéré comme terminé. Le temps nécessaire pour obtenir ce résultat varie avec l'épaisseur et la nature des peaux traitées. Les peaux minces sont tannées en quelques heures, les peaux épaisses en quelques jours.

Caractère du cuir tanné au chrome. — Le cuir ainsi obtenu est de couleur bleue quand il est humide et gris-bleu quand il est sec, il est solide et souple. La résistance à l'hydrolyse est remarquable, son tannage est pratique-

ment irréversible, il peut subir sans altération apparente l'action prolongée de l'eau bouillante.

La dessiccation paraît modifier de façon importante les propriétés du cuir au chrome. Cette modification peu étudiée se manifeste par l'aspect et le toucher du cuir séché et remouillé qui sont fort différents de ceux du cuir observé immédiatement après tannage et n'ayant pas été séché. Il en résulte que dans la pratique industrielle le cuir au chrome ne peut pas être « séché en croûte » ; on entend par cuir en croûte le cuir brut de tannage n'ayant pas subi les opérations mécaniques de corroirie qui en font un produit marchand. Le cuir au chrome doit donc avant d'être séché être soumis à tout travail de corroirie pratiqué à l'état humide.

Le cuir tanné par d'autres agents, et en particulier le cuir de tannage végétal « reprend » au contraire l'eau de telle façon que son aspect et ses propriétés ne diffèrent en rien de ceux du cuir sortant du tannage. Un tel cuir peut être séché et conservé « en croûte », puis remouillé en vue de son corroyage.

Les quantités d'oxyde de chrome fixées par le tannage sont variables. On admet qu'il faut qu'un cuir renferme au moins 3 0/0 de son poids de Cr^2O^3 pour être complètement tanné. Les cuirs marchands renferment rarement plus de 5 0/0 de Cr^2O^3 .

CONDITIONS DU TANNAGE A UN BAIN

Bien que la pratique de cette opération soit simple, les conditions de son application influent de façon considérable sur les quantités de cuir obtenu et sur le taux d'oxyde de chrome fixé. Ces conditions sont :

- 1° La basicité du bain ;
- 2° La concentration du bain ;
- 3° La nature et l'état d'hydrolyse du sel chromique ;
- 4° La présence de matières étrangères aux sels chromiques et en particulier de chlorures et de sulfates alcalins.

La plupart de ces conditions ont fait l'objet d'études scientifiques dans le cours de ces dernières années.

Basicité de la liqueur. — L'importance de ce facteur a été reconnue, bien avant que le tannage au chrome soit entré dans la pratique industrielle par le premier savant qui ait effectué sur ce sujet un travail approfondi.

F. KNAPP (25) écrit, en effet, en 1858 que : « Si les solutions de chlorure chromique sont transformées graduellement avant tannage par des quantités de soude telles qu'elles ne déterminent pas un précipité permanent, on retire de cette transformation un double avantage. L'oxyde de chrome est précipité plus aisément et plus abondamment sur la fibre. La réaction du cuir obtenu, quoique toujours acide au tournesol, est moins fortement acide. La peau se tanne plus aisément en donnant un cuir de souplesse plus grande. »

Beaucoup plus tard, en 1893, MARTIN DENIS (36) fit breveter un mode de préparation de solutions tannantes basiques consistant à redissoudre l'hydrate chromique fraîchement précipité dans la solution de chlorure chromique. H. R. PROCTER (37) a indiqué le mode de préparation très usité actuellement des liqueurs basiques par réduction d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate alcalin par le glucose.

Les affirmations de F. KNAPP (25) ont été souvent vérifiées depuis (en particulier par Griliches) (35) et c'est un fait bien démontré que la peau absorbe d'autant plus d'oxyde de chrome que les liqueurs de tannage sont plus basiques, toutes autres conditions demeurant égales.

Concentration des bains de tannage. — Cette condition a été étudiée par M. E. BALDWIN (38). Cet auteur soumet au tannage de la poudre de peau dans des solutions de sulfate chromique de richesses croissantes. Le volume du bain de tannage restant constant, un poids donné de poudre de peau se trouve mis en présence de quantités croissantes d'oxyde de chrome.

Les quantités d'oxyde de chrome absorbées sont estimées d'une part en analysant la poudre de peau chromée et lavée, d'autre part « par différence » c'est-à-dire déduites de l'analyse du bain avant et après tannage.

M. E. BALDWIN (38) a pu, ainsi dresser des courbes d'absorption en portant en abscisses les concentrations et en ordonnées les quantités de Cr^2O^3 fixées par un poids donné de peau. Ces courbes ne sont pas des paraboles telles que celles qu'on obtient dans l'étude des phénomènes typiques d'adsorption; elles présentent un maximum pour une concentration de 1 gr. 5 à 2 grammes de Cr^2O^3 . M. E. BALDWIN admet avec WILSON que le poids moléculaire du collagène est 750 et que la plus petite quantité de Cr^2O^3 qui puisse chimiquement réagir sur 100 grammes de collagène est de 3 gr. 38; 13 gr. 4 étant approximativement égal à $3,38 \times 4$, Miss BALDWIN en conclut que l'absorption maximum conduit à un collagène tétrachromé.

Les essais de M. E. BALDWIN (38) ont été effectués pendant une durée arbitrairement fixée à 48 heures.

THOMAS et KELLY (39) ont constaté qu'après quarante-huit heures de contact la poudre de peau absorbe encore de l'oxyde de chrome. Ils ont effectué des tannages dans les mêmes conditions pendant de très longues durées (9 mois). Ils ont observé que les courbes d'adsorption conservent les mêmes formes que celles observées par M. E. BALDWIN (38). Les quantités maxima de Cr^2O^3 fixées dans ces conditions par 100 grammes de peau sont égales à 8 fois celles prévues par WILSON comme quantités minima capables de réagir entièrement. Ils concluent à la formation d'un collagène octa-chromé.

MOELLER (27) a effectué des expériences analogues. Le poids de poudre de peau introduit dans chaque essai est constant. Les concentrations des bains vont en croissant; les durées de contact varient de 1 jour à 3 mois; une série d'essais est faite avec un petit volume de bain, dans une autre le volume est très grand. Les bains sont analysés avant et après tannage.

Dans aucun cas MOELLER (27) ne constate qu'un maximum

d'absorption de Cr^2O^3 se produise pour une concentration déterminée, mais que les quantités absorbées croissent sans cesse avec les concentrations.

Quand le tannage est effectué avec un très grand volume de bain, l'absorption augmente sans cesse avec le temps. Selon MOELLER (27) il ne se produit pas de fin de réaction ni d'équilibre, mais une absorption illimitée. Le maximum apparent obtenu dans les essais effectués dans des bains de volume réduit est la conséquence de modifications causées à la constitution de ces bains par l'action de la peau.

Il est pratiquement reconnu que les solutions concentrées tannent plus vite que les solutions diluées. Les essais de GRILICHES (35) mettent ce fait en évidence. STIASNY (34) l'explique en considérant que les solutions concentrées ont un caractère colloïdal moins accusé, elles sont plus voisines de l'état cristalloïde, plus loin du point de floculation, et présentent de ce fait un pouvoir de diffusion plus grand.

SCHORLEMMER (40) a indiqué les avantages que la pratique industrielle peut retirer du tannage en liqueurs très concentrées (tannage dit « à sec »).

Nature du sel de chrome utilisé. — Nous avons noté que certains sels organiques du chrome, en particulier les acétates, les lactates, les tartrates, peuvent donner des complexes dans lesquels le chrome est entièrement dissimulé à ses réactifs et dont les solutions sont dépourvues de propriétés tannantes. La présence de ces acides dans le bain de tannage en modifiera évidemment les propriétés. BURTON (41) vérifie ce fait pour l'acide acétique; il constate expérimentalement que l'addition d'acétate de sodium à une liqueur de tannage diminue ses propriétés tannantes.

La nature du composé chromique en solution ne dépend pas seulement du radical acide du sel utilisé mais encore de l'état d'hydrolyse de ce sel. Cet état d'hydrolyse est modifié par la dilution et dans une mesure plus large encore par la température. Les solutions récemment bouillies renferment des composés de la série verte; les solu-

tions qui n'ont pas été chauffées, des sels de la série violette.

Les modifications produites par l'action de la chaleur sont réversibles, le retour à l'état normal se produit assez rapidement pour certains sels (chlorures), lentement pour d'autres (sulfates).

BURTON (41) a étudié les propriétés tannantes des solutions violettes et vertes de sulfate chromique, il a constaté que dans les mêmes conditions de basicité et de concentration, les solutions violettes tannent plus vite que les vertes.

Influence des substances autres que le sel chromique.

— Quand la liqueur de tannage a été préparée par addition d'un alcali ou d'un carbonate alcalin à un sel chromique défini (tel que l'alun de chrome), elle ne peut contenir à côté du sel chromique que des sels alcalins (tels que les sulfates de potasse ou de soude). Par contre, quand elle a été préparée par réduction d'un mélange d'acide sulfurique ou chlorhydrique et de bichromate de soude, elle peut renfermer un excès du réducteur organique utilisé. L'influence exercée par la présence du sucre a été étudiée par THOMAS et FOSTER (42). Cette étude a montré que cette substance ne peut agir de façon appréciable qu'à des doses beaucoup plus massives que celles qui peuvent pratiquement exister dans les bains de tannage.

Le sel neutre. — Dans toutes les solutions chromiques utilisées pour le tannage existent des chlorures ou des sulfates alcalins. De plus, le tanneur ajoute très souvent au bain de tannage des proportions variables de sel marin. L'influence du sel marin sur la marche du tannage a été signalée pour la première fois par PROCTER et GRIFFITH (43).

Cette étude est reprise par WILSON et KERN (44) qui mettent d'abord en évidence une modification importante déterminée dans la constitution de la liqueur chromique par la présence d'un sel neutre. Dans leurs essais, 10^{cc} d'une solution chromique déterminée nécessitent pour former un précipité permanent 3^{cc},7 de Na (OH) N/10; la même

solution renfermant 0,4 mol. gr. de Na Cl ne précipite plus qu'avec 7 cc de la même solution alcaline; l'indice de floculation est donc considérablement augmenté. Des expériences analogues leur permettent de constater que tous les sels neutres augmentent ainsi l'indice de floculation, et que cette augmentation est d'autant plus grande que la quantité de sel introduite est plus considérable.

Ce phénomène est en désaccord avec les faits couramment observés en chimie colloïdale. On sait en effet que les électrolytes diminuent la stabilité des sols; s'ils agissaient ainsi vis-à-vis des composés chromiques en solution colloïdale dans la liqueur, l'indice de floculation serait diminué par addition d'un sel neutre.

WILSON et KERN (44) supposent que cette stabilisation est due à une augmentation de l'acidité de la liqueur; l'acidité totale mesurée par la méthode PROCTER-MAC CANDLISH (20), ne peut évidemment pas être modifiée par l'addition du sel; mais la concentration effective de l'acide peut varier si, comme des travaux récents le démontrent, les électrolytes ou leurs ions, existent dans la solution à l'état d'hydrates et font ainsi disparaître une partie du solvant. A l'appui de cette manière de voir, WILSON et KERN (44) montrent que les électrolytes qui absorbent le plus d'eau d'hydratation, sont ceux qui augmentent le plus l'indice de floculation.

Si cette hypothèse est exacte, la concentration en ions H^+ d'une liqueur chromique doit être augmentée par addition d'un sel neutre.

THOMAS et BALDWIN (45) étudient les variations de la concentration en ions H^+ dans des liqueurs chromiques additionnées de quantités croissantes de chlorures et de sulfates alcalins. Dans le cas des chlorures, leurs observations confirment l'hypothèse de WILSON et KERN (44); l'addition des chlorures a pour effet d'augmenter l'acidité actuelle de la liqueur; cette augmentation est proportionnelle à la quantité de chlorures introduite. Les sulfates ont une action plus complexe. Pour des additions croissantes de sulfates, l'acidité actuelle, après avoir diminué, passe

par un minimum, puis augmente ensuite. THOMAS et BALDWIN (45) envisagent comme possible la formation de complexes entre les sulfates alcalins et le sulfate chromique.

Quoi qu'il en soit, la présence de sulfates ou de chlorures alcalins a toujours pour effet de diminuer la quantité d'oxyde de chrome absorbée par la peau, toutes autres conditions demeurant égales. Les sulfates diminuent plus l'absorption que les chlorures. Les différents chlorures alcalins (NH_4Cl , NaCl , KCl , LiCl) introduits dans le bain en quantités équimoléculaires agissent de façon égale. MgCl_2 a un maximum d'action à la dose de 1 mol. gr. par litre (WILSON).

RINÇAGE. — NEUTRALISATION. — NOURRITURE DU CUIR AU CHROME.

Avant d'être séché, le cuir au chrome subit une série de traitements qui modifient de façon importante sa composition. Le cuir est d'abord lavé; ce lavage, effectué avec des quantités d'eau considérables, élimine un peu d'oxyde de chrome non fixé et une quantité plus grande de l'acidité absorbée en cours de tannage. Les quantités de Cr_2O_3 et d'acide ainsi éliminés dépendent de plusieurs causes et en particulier de la composition du bain de tannage utilisé (GRILICHES) (35).

La neutralisation qui suit le lavage consiste à traiter le cuir par des substances alcalines, sels alcalins à acides faibles, tels que le borax; ces sels saturent partiellement l'acidité qui ne peut être éliminée par des lavages à l'eau pure. L'excès de neutralisation conduit à des cuirs de basse qualité (PROCTER et GRIFFITH (43). STIASNY (46) préconise pour la neutralisation l'emploi de solutions-tamppons donnant au bain une valeur de pH convenable.

On entend par nourriture le graissage nécessaire pour assurer au cuir la souplesse désirable. La nourriture du cuir au chrome s'effectue dans des émulsions fines d'huile,

dans des solutions de savons ordinaires ou de savons d'huiles sulfonées.

Une étude de HUGONIN (47) sur la solubilité des savons de chrome dans la benzine semble montrer qu'il n'y a que peu ou pas formation de savons de chrome au cours de la nourriture.

Toutes ces opérations sont effectuées dans des foulons. Les lavages et la neutralisation à des températures n'excédant pas 40°, la nourriture à des températures pouvant atteindre 65°.

Le cuir au chrome peut alors être séché. Les opérations ultérieures qui lui donneront son aspect marchand définitif sont purement mécaniques et ne retiendront pas notre attention.

Le tannage à deux bains.

C'est en 1884 que A. SCHULTZ fit breveter le procédé de tannage au chrome connu sous le nom de tannage à deux bains.

La pratique de ce tannage n'a pas été modifiée dans son essence depuis ce brevet. La peau est traitée d'abord par des solutions de bichromates alcalins additionnées d'acide chlorhydrique dans lesquelles elle absorbe de l'acide chromique en se colorant en jaune. Elle est ensuite passée dans un bain réducteur constitué par des solutions d'hypo-sulfite de soude acidifiées au moyen d'acide chlorhydrique.

Ces opérations sont effectuées dans des appareils permettant une agitation mécanique, tel que le foulon de tannage que nous avons précédemment décrit.

Le cuir obtenu est rincé, neutralisé, nourri comme nous l'avons exposé dans le cas du cuir tanné à un seul bain.

LE PREMIER BAIN.

La littérature concernant le tannage au chrome à deux bains est beaucoup moins riche que celle concernant le tannage à un bain ; l'absorption de l'acide chromique par

la peau n'a retenu l'attention que d'un petit nombre d'auteurs.

En 1895, PROCTER et HEAL (48) montrent que, dans un mélange, l'acide chromique libre est rapidement absorbé, alors que les bichromates alcalins ne le sont pratiquement pas.

En 1900, PROCTER et HAMMER (48) étudient dans quelles conditions et dans quelle mesure l'absorption des bichromates alcalins peut avoir lieu. Dans les solutions de bichromate de potasse pur et dans les conditions de leurs expériences, la peau peut fixer 0,4 gr. de CrO^3 . pour 100 grammes de matière sèche. Quand la même solution est additionnée de sel marin, elle fixe jusqu'à 0,8 0/0 de CrO^3 .

Ces chiffres demeurent toujours très faibles si on les compare à ceux fournis par l'absorption dans les solutions où l'acide chromique est libre. PROCTER et HAMMER (48) supposent que dans les solutions de bichromate pur, c'est le sel neutre lui-même qui est absorbé. STIASNY, au contraire, constate la formation du chromate neutre dans la solution résiduaire et en conclut que l'acide chromique est déplacé du bichromate et fixé par la peau.

FAHRION (28) admet la formation d'un sel entre l'acide chromique et la peau fonctionnant comme une base; il appuie cette façon de voir en considérant les quantités de CrO^3 retenues, dans les mêmes conditions, par le papier, le coton, la soie, la laine et la peau; ces quantités sont nulles pour le papier et le coton, petites pour la soie, considérables pour la laine et la peau et il semble bien que la présence de fonctions azotées basiques soit capitale pour cette fixation.

FAHRION (28) suppose, en outre, que, dès que cette combinaison a eu lieu, une oxydation intervient; il signale qu'un phénomène comparable peut être observé en faisant réagir l'aniline sur l'acide chromique, en milieu acétique; on obtient une combinaison cristalline jaune, qui ne tarde pas, en solution aqueuse, à donner du noir d'aniline par oxydation.

Selon FAHRION (28), le sel d'acide chromique et de peau ne constitue pas un cuir et le phénomène de formation du cuir ne prend place que lorsque l'oxydation est intervenue; il se produit alors une certaine quantité de sel de chrome.

LE SECOND BAIN.

Le second bain est un bain réducteur, il transforme l'acide chromique absorbé dans le premier bain en sels basiques de chrome; ces derniers étant les véritables agents du tannage.

Cette réduction étant opérée, la peau se trouve dans le second bain dans des conditions comparables à celles du bain unique du tannage à un bain.

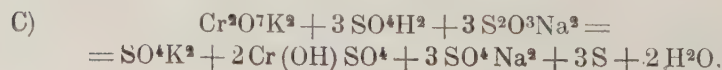
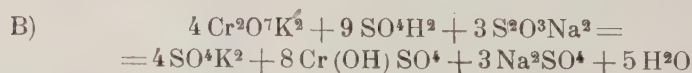
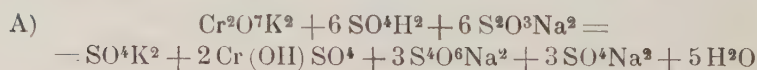
Les considérations théoriques exposées au sujet du tannage à un bain s'appliqueront donc au second bain du tannage à deux bains.

Les réducteurs possibles et proposés pour effectuer dans le second bain la transformation de CrO^3 en Cr^2O^3 sont nombreux. La pratique industrielle n'en a retenu qu'un seul, l'hyposulfite de soude.

Le second bain est toujours constitué par des solutions d'hyposulfite de soude additionnées de quantités d'acides sulfurique ou chlorhydrique insuffisantes pour réagir entièrement sur lui.

La réaction entre l'hyposulfite de soude, un bichromate alcalin et un défaut d'acide sulfurique ou chlorhydrique est très complexe, son étude quantitative a été faite par E. STIASNY et B. M. DAS (49).

Elle peut être exprimée par les trois équations :



Ces trois réactions prennent place simultanément ; leurs importances relatives dépendent des conditions de l'expérience, savoir : la dilution et les proportions respectives de SO^4H^2 et de $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$ employées.

La dilution accroît légèrement l'importance de A, diminue considérablement celle de B et accroît considérablement celle de C.

L'excès d'acide accroît l'importance de A et de B, elle diminue beaucoup celle de C.

L'excès d'hyposulfite de soude accroît l'importance de A et plus encore celle de C, tandis qu'il diminue celle de B.

Dans leurs essais, STIASNY et DAS (49) constatent que la plus grande partie du soufre donné par C réagit sur le tétrathionate de potassium pour former du pentathionate de potassium. Les quantités considérables de soufre présentes dans le second bain sont le résultat direct de l'action de l'acide sur l'hyposulfite de soude, ces deux corps étant employés en grand excès.

C'est non seulement l'excès d'acide qui agit sur l'excès d'hyposulfite, mais encore le sel de chrome formé qui est neutralisé et devient plus basique.

L'acide chromique ne forme pas avec la peau une combinaison très stable et dans le second bain une certaine quantité de cet acide dégorge et se réduit dans la liqueur au lieu d'être réduit sur la fibre même.

R.-F. INNES (50) a étudié ce dégorgement, soit dans l'eau, soit dans le second bain, ses résultats *semblent indiquer que quand il se produit un dégorgement le chrome est à nouveau absorbé par la peau*. La quantité de chrome dégorgée n'est pas considérable, et sous certaines conditions de travail elle ne constitue pas une perte sérieuse pour le tanneur.

Dans la pratique, le tanneur au chrome soumet la peau sortant du premier bain à l'action d'un bain intermédiaire (solution concentrée d'hyposulfite de soude) appliqué sans agitation ; cette opération réduit de façon considérable les pertes par dégorgement dans le second bain.

K. SCHORLEMNER (40) a montré que la présence de très petites quantités d'arsenic dans le second bain est nuisible. L'arsenic catalyse la formation du pentathionate de soude; il suffit d'ajouter 20 milligrammes d'arséniate de soude à la quantité d'HCl pur nécessaire pour décomposer 50 cc. d'hyposulfite de soude N/10 pour empêcher toute précipitation de soufre.

Il se produit toujours dans le second bain des quantités considérables de soufre résultant de l'action d'un excès d'hyposulfite de soude sur un excès d'acide. Ce soufre reste pendant un certain temps dissous à l'état colloïdal; il est absorbé en grande quantité par la peau. C'est au soufre ainsi absorbé qu'on attribue couramment les propriétés spéciales du cuir au chrome tanné à deux bains.



II^e PARTIE

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Méthodes employées.

La matière absorbante choisie a été le croupon de peau de veau en tripe, qui constitue une substance suffisamment homogène pour permettre d'obtenir des résultats comparatifs.

La peau, pelanée dans des mélanges de chaux et de sulfure de sodium, refendue à une épaisseur de 2 millimètres, est déchaulée le plus exactement possible à l'aide de l'acide chlorhydrique, rincée, puis placée dans une solution saturée de sel où elle est conservée, pour les essais successifs, au moins 48 heures. Les échantillons destinés aux essais sont découpés en prenant toutes précautions pour assurer l'homogénéité, puis essorés dans une essoreuse centrifuge tournant à 3.500 tours ; la peau salée s'essore ainsi très régulièrement (il n'en est pas de même de la tripe dessalée) et fournit une matière dont la teneur en eau est constante. On peut alors amener chaque échantillon à un poids connu, représentant un poids également connu de peau sèche.

Il est commode de donner à tous les échantillons d'une même série le même poids ; on introduira ainsi dans chacun des essais de la série le même poids de peau sèche. Dans la série un, ou mieux deux, des échantillons de peau seront consacrés à la détermination rigoureuse de ce poids.

A cet effet, ces deux échantillons, après élimination complète du sel par lavage, sont séchés d'abord à l'air libre, puis à l'étuve (105°) jusqu'à poids constant, le poids obtenu (qui doit être concordant pour les deux témoins) est pris comme poids de peau sèche pour tous les essais de la série.

Tous les échantillons sont alors entièrement dessalés par lavage pendant trente-six heures dans l'eau constamment renouvelée, ils sont alors essorés (par simple expression de l'eau à la main) et amenés de nouveau ainsi à un poids déterminé et commun.

Nous connaissons ainsi le poids de peau sèche que représente chaque échantillon et le poids total humide; nous en déduisons le poids d'eau introduit dans chaque essai avec la peau en tripe.

Cette technique est nécessaire. On ne peut pas, en effet, soumettre au tannage la peau à l'état sec. Cette matière ne reprend que très lentement et très difficilement l'eau perdue par dessiccation. Cette reprise nécessiterait un temps plus long que celui dévolu au tannage lui-même dans des conditions normales et les résultats seraient entièrement faussés. Il faut remarquer enfin que nous réalisons ainsi le plus rigoureusement possible les conditions dans lesquelles le tannage est effectué dans la pratique industrielle.

Voici, à titre d'exemple, les conditions d'une de nos séries d'essais :

1° La peau salée est découpée en 10 morceaux présentant approximativement la même surface, tous les échantillons sont placés ensemble dans le panier d'uneessoreuse et essorés pendant 15 minutes ;

2° Tous les échantillons sont rognés de façon à les amener à un poids commun (25 grammes) ;

3° Tous les échantillons sont placés dans un même récipient et lavés à l'eau courante pendant trente-six heures. On vérifie, après ce lavage, que l'eau dégorgée ne renferme plus de chlorures ;

4° Tous les échantillons sont amenés par expression entre les doigts au poids commun de 30,8 grammes ;

5° Huit échantillons sont passés dans le bain de tannage et constitueront les huit essais d'une même série; deux constitueront des témoins et serviront à déterminer le poids de peau sèche introduit dans chaque essai. Ils sont séchés d'abord à l'air libre puis à l'étuve (105°) jusqu'à poids constant. Ces poids sont respectivement de 9,75 et 9,85 grammes (moyenne 9,8 grammes).

Dans chaque essai de la série, nous aurons introduit :

Peau sèche	9,8 grammes.
Eau.....	21 —

Dans nos essais les quantités respectives des différentes substances absorbées sont déterminées par différence en analysant le bain avant et après action de la peau.

Une difficulté se présente en appliquant cette manière de faire; en effet, s'il est facile de se rendre compte de la composition du bain avant l'action de la peau, il n'en est pas de même après, attendu qu'il existe une certaine incertitude sur la composition du liquide retenu par la peau, sous forme d'eau de capillarité, d'une part, et sous forme d'eau de gonflement, d'autre part.

Supposons, par exemple, un essai dans lequel on ait fait intervenir un échantillon de peau en tripe pesant 40 grammes et contenant :

Peau sèche.....	10 grammes.
Eau.....	30 —

Introduisons-le dans une solution d'acide chromique mesurant 150 cc. et contenant 2 gr. CrO^3 ; après un contact suffisant, séparons par égouttage convenable la peau de la solution résiduaire; supposons que nous ayons recueilli 140 cc. de liqueur. Prélevons 100 cc. de cette liqueur et dosons l'acide chromique qu'elle renferme, soit 0,3 gr. CrO^3 .

1° Nous pouvons admettre que le liquide restant dans la peau égouttée ne contient plus d'acide chromique et alors le poids d'acide chromique fixé serait :

$$2 - \frac{0,3 \times 140}{100} = 1,58 \text{ grammes.}$$

2° Nous pouvons admettre que le liquide restant dans la peau a la même composition que le liquide égoutté et alors le poids d'acide chromique fixé serait :

$$2 - \frac{0.3 \times 170}{100} = 1.49 \text{ grammes.}$$

Il est bien certain qu'en réalité le premier chiffre est trop fort et le deuxième trop faible; le chiffre exact se trouve entre les deux.

Cependant, si on considère que dans les opérations ordinaires du tannage, la peau est retirée du bain simplement égouttée, nous calculerons nos résultats par la première méthode toutes les fois que nous voudrons exprimer les quantités de substance pratiquement retenues par la peau; nous indiquerons toujours, en outre, les volumes de bain résiduaire, dont la connaissance permet de calculer facilement la seconde valeur.



ÉTUDE DU TANNAGE A DEUX BAINS

Le premier bain.

Le premier bain de tannage au chrome est constitué par des solutions de bichromates alcalins (généralement bichromate de soude) additionnées d'acide chlorhydrique ou sulfurique généralement en défaut, quelquefois en excès.

Ce premier bain contient donc :

De l'acide chromique libre ;

Du chlorure ou du sulfate de sodium ;

Du bichromate de soude, en excès, ou de l'acide sulfurique ou chlorhydrique, en excès.

Nous nous sommes proposé d'étudier :

1° L'absorption de l'acide chromique dans des solutions d'acide chromique pur ;

2° L'effet produit par l'addition à de telles solutions de chlorures ou de sulfates alcalins ;

3° L'effet produit par l'addition d'acide chlorhydrique aux solutions d'acide chromique pur ;

4° L'absorption de l'acide chromique dans des mélanges de bichromate ; ce dernier cas étant celui qui se présente généralement dans la pratique courante.

ACIDE CHROMIQUE PUR

Le premier point de notre étude nécessitait l'emploi de solutions d'acide chromique pur. La préparation de l'anhydride chromique à l'état de belles aiguilles rouges, par traitement de la solution concentrée de bichromate de potassium par un excès d'acide sulfurique est bien connue ;

mais ces cristaux retiennent des quantités importantes d'eau-mère riche en acide sulfurique et en bisulfate de potassium qu'il est nécessaire d'éliminer.

La purification de l'anhydride chromique ne peut s'effectuer par recristallisation; ce produit cristallise bien dans la solution de bisulfate de potassium, mais ne cristallise pas dans l'eau pure où sa solubilité est presque illimitée.

Nous avons pu préparer des solutions pures d'acide chromique par le procédé suivant:

L'anhydride cristallisé, préparé selon la méthode classique, est bien essoré sur un entonnoir à plaque de porcelaine perforée et chauffé aux environs de son point de fusion; il se sépare alors deux couches: la couche supérieure, aqueuse, jaune-verdâtre, contient la plus grande partie de l'acide sulfurique; on l'élimine. On élève alors avec précaution la température pour fondre nettement la couche inférieure de CrO_3 , que l'on coule sur une plaque de porcelaine froide.

Le produit ainsi obtenu renferme un peu de chrome à l'état de Cr^2O^3 : si l'on fait une solution concentrée, ce Cr^2O^3 , insolubilisé sous forme de chromate chromique ou, peut-être, de complexes mal définis, est séparé par centrifugation, et il reste une solution claire qui ne donne pas la réaction des sulfates et dans laquelle on ne peut plus déceler le chrome à l'état de Cr^2O^3 ; c'est cette solution que nous considérons comme une solution d'acide chromique pur et que nous employons pour nos essais.

Il faut avoir soin de soumettre à la centrifugation une solution concentrée de l'acide chromique, et non pas une solution diluée; aux faibles concentrations, les complexes chromiques paraissent peptisés, la solution verte opalescente et les substances en suspension ne peuvent plus être séparées par centrifugation.

ABSORPTION DANS LES SOLUTIONS D'ACIDE CHROMIQUE PUR

Dans une série de 7 essais distincts, nous avons introduit :

ESSAI	PEAU SÈCHE	EAU apportée par la tripe	VOLUME du bain préparé	VOLUME total	CrO ³ introduit dans le bain préparé
1	9 gr. 8	21 c.c.	150 c.c.	171 c.c.	0,3114
2	"	"	"	"	0,7226
3	"	"	"	"	1,1418
4	"	"	"	"	1,5570
5	"	"	"	"	1,9722
6	"	"	"	"	2,3874
7	"	"	"	"	2,8026

L'absorption est effectuée dans des poudriers de 250 cc. complètement enveloppés de papier noir opaque; elle est poursuivie pendant 24 heures, temps que nous avons constaté suffisant pour réaliser l'équilibre.

La peau et le bain sont alors versés sur un entonnoir; on laisse la peau s'égoutter naturellement et complètement. Le liquide est recueilli dans une éprouvette graduée; il mesure, dans les 7 essais, 139 cc.; le poudrier est rincé avec un peu d'eau qu'on joint aux 139 cc. recueillis, et le tout est porté à 200 cc. On dose CrO³ sur une partie aliquote. Ce dosage est effectué :

a) Une première fois sur la liqueur brute ;

b) Une seconde fois sur la liqueur traitée préalablement par le peroxyde de sodium pour ramener à l'état de CrO³ le chrome éventuellement réduit à l'état de Cr²O³.

La différence entre les deux dosages donne la proportion de CrO³ réduit existant dans le bain résiduaire.

Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau I.

TABLEAU I

	CrO ³ introduit dans l'essai	CrO ³ pour 100 c.c. de bain résiduaire	CrO ³ pour 137 c.c. de bain résiduaire	CrO ³ absorbé par 10 gr. de peau sèche	CrO ³ réduit pour 137 c.c. de bain résiduaire
1	0,3114	0,116	0,1593	0,155	0,000
2	0,7266	0,153	0,2094	0,528	0,031
3	1,1418	0,201	0,2757	0,888	0,011
4	1,5570	0,342	0,4690	1,110	0,043
5	1,9722	0,575	0,7878	1,208	0,093
6	2,3874	0,810	1,1098	1,303	0,108
7	2,8026	1,066	1,4606	1,369	0,136

D'autre part, nous avons construit la courbe d'absorption en portant, en abscisses, les concentrations du bain résiduaire et, en ordonnées, les quantités d'acide chromique absorbées par 100 parties de peau sèche.

Nous pouvons conclure des chiffres précédents :

a) Bien que les essais aient été conduits à l'abri de la lumière, il se produit une réduction de l'acide chromique et, en conséquence, oxydation de la substance peau.

Cette réduction augmente avec la concentration du bain.

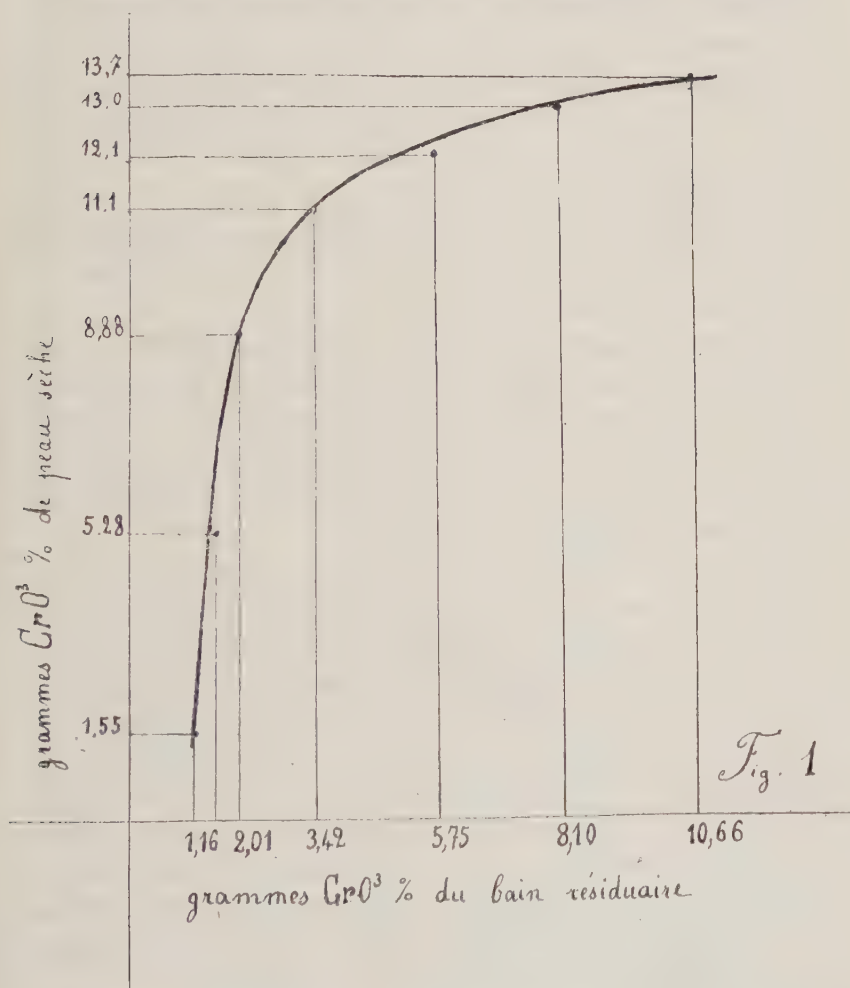
b) L'examen de la courbe montre que les quantités d'acide chromique absorbées croissent régulièrement avec la concentration, et, à ce point de vue, l'absorption de l'acide chromique ne diffère en rien de l'absorption d'un acide quelconque, telle qu'elle a été décrite par différents auteurs et, en particulier, par PROCTER.

Remarque importante. — Si on examine les divers échantillons de peau retirés des liqueurs d'acide chromique, on constate qu'aucun d'eux ne présente un gonflement apparent. Au contraire, en sortant de la solution chromique, les échantillons paraissent plus plats et ont la tenue des peaux sortant d'un picklage et de celle du premier bain industriel de tannage au chrome à deux bains.

Dans ce dernier cas, l'absence de gonflement n'est pas

anormale, le bain renferme en effet un sel neutre qui s'oppose au gonflement; nous nous trouvons dans les conditions d'un picklage.

Il n'en est pas de même dans le cas de nos solutions pures d'acide chromique et il faut ou bien que CrO^+H^2 soit



un acide trop faiblement ionisé et que la concentration en ions H des bains résiduaires soit toujours inférieure à celle qui provoque un gonflement sensible pH3, ou bien que l'acide chromique ait une action singulière.

Il est difficile de mesurer de façon précise le pH des solutions d'acide chromique; la méthode électrométrique

n'est pas applicable et la coloration jaune de ces solutions rend l'application de la méthode colorimétrique malaisée.

Cependant une solution 0,002N de CrO^3 , examinée avec le bleu de bromophénol comme indicateur, paraît être à un pH situé entre 2,4 et 2,6.

Toutes nos solutions de tannage possèdent donc une concentration en ions H suffisante pour provoquer un gonflement sensible; comme il n'en est rien, on en conclut qu'à ce point de vue l'acide chromique se comporte de façon anormale.

On peut, tout d'abord, supposer que l'acide chromique se comporte comme un véritable agent de tannage; il formerait avec le collagène un composé non ionisable et le gonflement ne se produit pas.

Si nous nous plaçons dans cette hypothèse, nous devons alors nous demander si le tannage des échantillons soumis aux essais est dû à l'acide chromique lui-même ou à ses produits de réduction (chromates de chrome), puisque nous constatons, dans tous les cas, une réduction partielle mais appréciable de CrO^3 .

Pour solutionner cette question, on peut tout d'abord remarquer que, dans tous les essais du tableau 1, le gonflement est toujours nul bien que la proportion de CrO^3 réduit varie d'une manière relativement considérable entre les essais 1 et 7; en outre, si on reprend quelques-uns des essais du tableau 1, en opérant dans une glacière à la température de $+2^\circ$, de manière à diminuer autant que possible la réduction de CrO^3 , on constate que le gonflement ne se manifeste pas davantage qu'à la température ordinaire. Les échantillons fournis par ces essais, séchés à l'obscurité, donnent un cuir d'une belle couleur jaune citron à fibres parfaitement isolées.

Il résulte donc de là que la propriété tannante des solutions d'acide chromique et l'absence de gonflement qui en résulte sont la conséquence d'une action propre de l'acide chromique et non une conséquence de la présence de chromate de chrome dans les bains de tannage.

D'ailleurs la propriété tannante des solutions de CrO^3

peut encore être mise en évidence par ce fait que l'action de ces solutions produit une déshydratation partielle de la peau en tripe.

Cette dernière, soumise à la centrifugation pendant 1/4 d'heure à 3.000 tours par minute, retient 192 parties d'eau pour 100 parties de peau sèche. Pour les essais de centrifugation, la peau est découpée en petits fragments et disposée dans le tube de la centrifugeuse, dans lequel on a préalablement glissé un petit rouleau de toile de cuivre fine. Pendant la centrifugation, la peau est plaquée contre la base de ce rouleau tandis que l'eau éliminée passe dans la toile de cuivre.

ABSORPTION DE L'ACIDE CHROMIQUE EN PRÉSENCE DES CHLORURES ET DES SULFATES

On a effectué une série de 8 essais.

Chaque essai renferme :

CrO ₃	1 gr. 97 (soit assez sensible- ment 0 mol. 02).
Peau en tripe {	Peau sèche..... 10 grammes.
	Eau..... 21 —

Le volume du bain introduit est de 150 cc.

Les essais 1, 2, 3 et 4 contiennent, en outre, SO⁴Na² dans les proportions suivantes :

Essai n° 1	0,58	NaCl	(0 mol. 01)
— n° 2	1,16	—	(0 mol. 02)
— n° 3	2,32	—	(0 mol. 04)
— n° 4	4,64	—	(0 mol. 08)
— n° 5	0,698	SO ⁴ Na ²	(0 mol. 005)
— n° 6	1,398	—	(0 mol. 01)
— n° 7	2,796	—	(0 mol. 02)
— n° 8	5,591	—	(0 mol. 04)

L'absorption est réalisée dans les mêmes conditions que précédemment. Le bain résiduaire égoutté mesure 138 cc. Dans ce bain, nous avons dosé :

1° L'acide chromique avant et après peroxydation par le bioxyde de sodium ;

2° Les chlorures (essais 1, 2, 3, 4) par la liqueur N/10 de nitrate d'argent;

3° Les sulfates (essais 5, 6, 7, 8) pondéralement;

4° La soude.

Cette dernière détermination est rendue assez aisée par le fait que la soude est la seule base fixe présente : on réduit la liqueur par l'alcool et la plus petite quantité d'acide sulfurique possible; on évapore à sec et calcine au rouge vif jusqu'à poids constant; on pèse le mélange SO^4Na^2 et Cr^2O^3 . Or, Cr^2O^3 est connu, on en déduit : SO^4Na^2 et $\text{Na}(\text{OH})$; la méthode appliquée à des solutions connues de bichromate alcalins donne des résultats précis.

Si la quantité d'alcali trouvée ainsi est en défaut ou en excès sur celle nécessaire pour former NaCl ou SO^4Na^2 avec HCl ou SO^3 dosés précédemment, nous pourrions déduire qu'il y a eu absorption de soude ou d'acide par la peau et nous attribuerons à la peau les quantités manquant dans le bain. Ces quantités sont données dans le tableau II; elles représentent le total de ce qui est contenu dans la peau et dans la solution qu'elle retient.

TABLEAU II

	QUANTITÉS INTRODUITES de :		QUANTITÉS ABSORBÉES par 10 gr. de peau sèche		CrO^3 réduit dans 136 cc. de bain résiduaire
	CrO^3	NaCl	CrO^3	HCl	
1	1,97	0,58	1,12	0,095	0,082
2	»	1,16	1,05	0,131	0,079
3	»	2,32	0,97	0,206	0,082
4	»	4,64	0,84	0,300	0,086
		SO^4Na^2		SO^3	
5	»	0,70	1,05	0,203	0,093
6	»	1,40	1,00	0,236	0,079
7	»	2,79	0,89	0,321	0,072
8	»	5,59	0,80	0,551	0,051

Les graphiques de la figure 2 montrent l'absorption relative des différents constituants du bain.

Nous pouvons constater ainsi que, pour des quantités croissantes de sulfates ou de chlorures introduites, la peau absorbe des quantités décroissantes de CrO^3 et des quantités croissantes de HCl et SO^4H^2 .

Le tableau II et les courbes qui l'accompagnent nous donnent une idée de l'équilibre de répartition de l'acide chromique, d'une part, de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, d'autre part, entre la base forte, la soude, et la base faible, la peau.

Dans les 8 essais effectués ci-dessus, on ne constate aucun gonflement en raison, d'une part, du tannage effectué par l'acide chromique et, d'autre part, en raison de la présence du sel marin ou du sulfate de soude formant picklage avec l'acide correspondant.

Si on met à dégorger dans l'eau les 8 échantillons sortant de leurs bains respectifs, on constate :

1° Que les essais 1, 2, 5, 6, les plus riches en acide chromique et les plus pauvres en HCl ou SO^4H^2 , ne se gonflent pas malgré le départ du sel neutre qui les imprègne;

2° Les essais 3, 7 se gonflent légèrement;

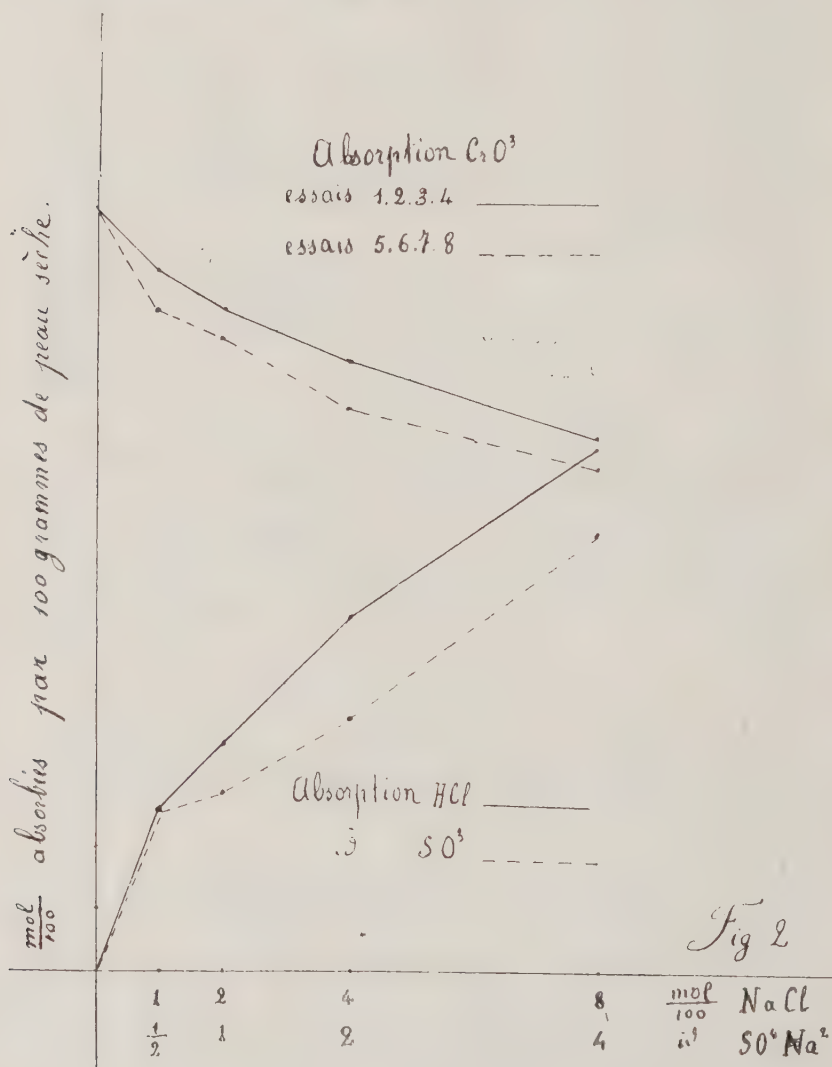
3° Les essais 4, 8, plus pauvres en CrO^3 , mais plus riches en acide chlorhydrique ou sulfurique, gonflent très nettement après le départ du sel neutre.

La quantité de CrO^3 réduit dans les liqueurs varie assez peu dans le cas des chlorures et paraît diminuer légèrement avec la concentration en sulfates.

La gélatine mise en présence d'une solution d'acide chromique et du chlorure de sodium se comporte de la même manière que la peau en tripe. Dans ce cas, l'absorption de l'acide chlorhydrique peut être très aisément mise en évidence par l'expérience suivante :

Dans un tube à essai, on coule une solution chaude de gélatine à 5 0/0 teintée par un indicateur convenable (Hélianthine, par exemple). On laisse la solution se prendre en gelée et on place au-dessus une solution contenant CrO^3 et NaCl . L'acide chlorhydrique déplacé diffu-

sant plus vite dans la gelée que l'acide chromique; il se forme au sein de cette gelée un anneau coloré (rouge) qui



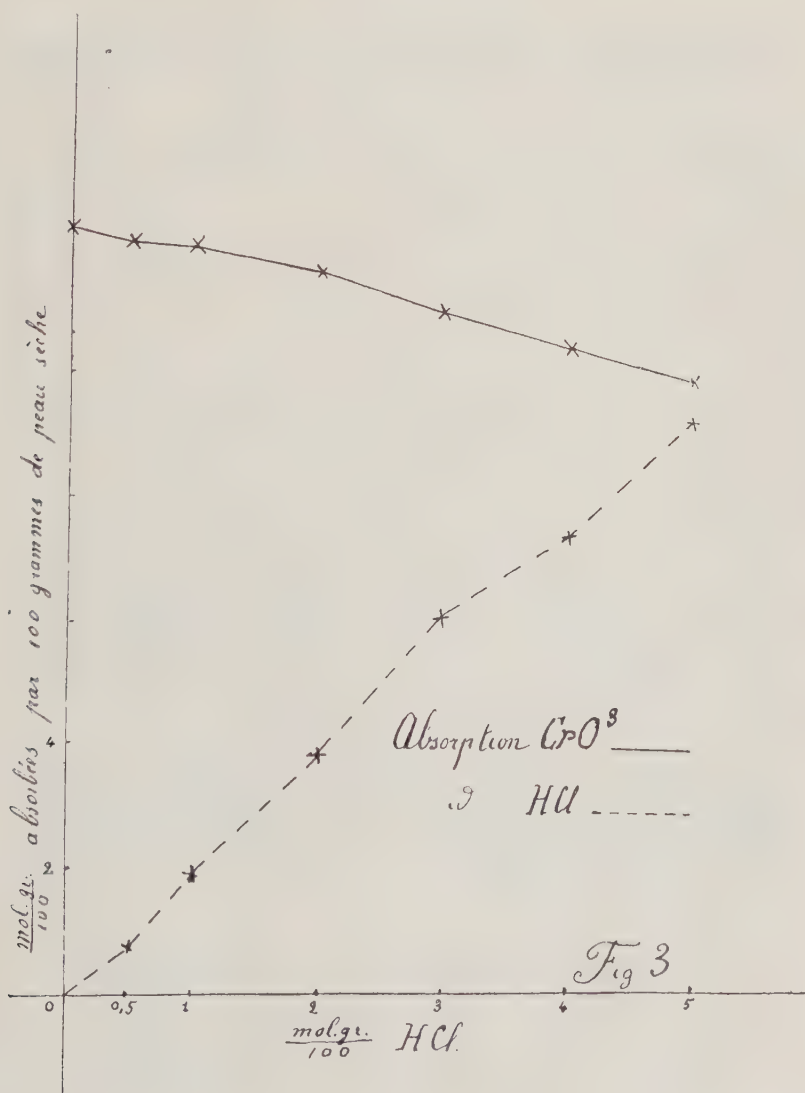
précède la zone jaune marquant la limite de l'absorption de CrO^3 .

ABSORPTION DE CrO^3 EN PRÉSENCE D'ACIDE LIBRE (HCl)

On a effectué 6 essais dans les conditions suivantes :

Peau en tripe	Peau sèche.....	9,5	—
	Eau.....	21	—
Eau ajoutée.....		150	—

Les quantités d'acide chlorhydrique ajoutées dans chaque essai sont consignées dans le tableau III.



Les essais sont conduits de la même façon que les précédents et les résultats sont exprimés dans le tableau III et par les graphiques de la figure 3.

Les volumes des liqueurs résiduaires après égouttage étaient égaux à :

141,5 cc. — 141,5 cc.

141,5 cc. — 142 cc.

143 cc. — 144 cc.

TABLEAU III

AVANT ABSORPTION				A L'EQUILIBRE						CrO ³ réduit
QUANTITÉS en grammes dans les 150 cc. de liqueur primitive		Mol. gr. 100 dans l'essai		QUANTITÉS en grammes dans les liqueurs résiduaires égouttées		ABSORPTION POUR 10 GRAMMES peau sèche				
						grammes		mol. gr. 100		
								CrO ³	HCl	
CrO ³	HCl	CrO ³	HCl	CrO ³	HCl	CrO ³	HCl	CrO ³	HCl	
2	0,1825	2	0,5	0,865	0,156	1,19	0,028	1,19	0,077	0,12
»	0,365	»	1	0,877	0,300	1,18	0,069	1,18	0,189	0,13
»	0,730	»	2	0,918	0,597	1,14	0,139	1,14	0,38	0,16
»	1,095	»	3	0,970	0,888	1,08	0,219	1,08	0,60	0,18
»	1,460	»	4	1,030	1,211	1,02	0,262	1,02	0,72	0,20
»	1,825	»	5	1,078	1,514	0,97	0,328	0,97	0,90	0,23

A. = Pour des quantités croissantes de HCl introduites, les quantités de CrO³ absorbées baissent lentement, tandis que les quantités d'HCl absorbées croissent notablement.

B. = La quantité de CrO³ réduit par la substance de la peau augmente nettement avec l'acidité.

C. = Dans aucun cas, on ne peut noter de gonflement sensible ; après centrifugation dans les conditions spécifiées antérieurement, les quantités d'eau retenues par un gramme de peau sèche sont égales :

Pour la n° 1 à	0 gr. 90
— n° 2 à	1 gr. 03
— n° 3 à	1 gr. 08
— n° 4 à	1 gr. 05
— n° 5 à	1 gr. 03
— n° 6 à	1 gr. 10

Ainsi, non seulement l'acide chromique ne provoque pas de gonflement, mais il s'oppose au gonflement qui devrait être provoqué par une solution d'acide chlorhydrique.

Par contre, après dégorgement annulant la pression osmotique de la solution extérieure, les échantillons montrent des gonflements croissants, de l'essai 1 à l'essai 6.

Pour l'essai :

1,1 gr. de peau sèche retient après centrifug.	1,54 d'eau.
2	1,54
3	1,64
4	2,07
5	2,36
6	2,61

INFLUENCE DE LA DILUTION SUR L'ABSORPTION DE L'ACIDE CHROMIQUE DANS LE PREMIER BAIN

Pour établir la courbe d'absorption de l'acide chromique par la peau (page 69), nous avons fait varier à la fois les quantités d'eau et d'acide chromique mises en présence d'un poids constant de peau.

Dans la pratique, faire varier la dilution du bain ne s'entend pas ainsi. Une quantité d'acide chromique est mise en présence d'un poids déterminé de peau et l'on travaille en bains plus ou moins dilués en introduisant dans l'appareil une quantité d'eau variable.

Pour un même poids de peau et un même poids d'un acide quelconque (HCl ou SO^4H^2 par exemple), les quantités de ce dernier corps absorbées par le premier restent assez constantes même quand la dilution varie dans d'assez larges limites.

L'acide chromique ne fait pas exception à cette règle. Les expériences suivantes le mettent en évidence.

Poids de peau sèche dans chaque essai.....	6 gr. 5
Acide chromique.....	1 gr. 28

EXPÉRIENCE	VOLUME TOTAL de l'essai	CrO ³ FIXÉ par la peau	
Numéro 1....	63,5 cc.	0,61	Les quantités ont été calculées par différence entre la composition du bain primitif et la composition de l'intégralité de la solution résiduaire.
— 2....	113,5 —	0,64	
— 3....	163,5 —	0,64	
— 4....	313,5 —	0,64	
— 5....	613,5 —	0,62	

Le degré de dilution du premier bain influera donc peu sur le taux d'acide chromique absorbé. Par contre, nous savons que les quantités de CrO³ réduites et de substance peau oxydées augmentent avec la concentration.

INFLUENCE DES QUANTITÉS RELATIVES D'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET DE BICHROMATE EMPLOYÉES

Les conditions des essais étaient les suivantes :

Peau (en peau sèche).....	7 g. 85
Eau.....	144 c. c.
Bichromate de potassium : quantité correspondant à.....	1.768 CrO ³ .

Essai :

Acide chlorhydrique en HCl	{	1 ... 0,335 gr. déplaçant 0,917 CrO ³	(Défaut HCl)
		2 ... 0,472 —	1,293 — (Défaut HCl)
		3 ... 0,602 —	1,650 — (Défaut HCl)
		4 ... 0,745 —	1,768 — (Quant. théor. HCl)
		5 ... 0,887 —	1,768 — (Excès HCl)
		6 ... 1,018 —	1,768 — (Excès HCl)

Durée du tannage : 24 heures avec alternatives d'agitation et de repos. Lumière diffuse pendant le jour.

Les quantités d'acide chromique total absorbées par la peau dans ces expériences ont été de :

0,619 gr. dans l'expérience 1, soit	9,62 gr. 0/0 gr. de peau sèche.
0,666 —	2 10,25 — 0/0 —
0,681 —	3 10,30 — 0/0 —
0,645 —	4 9,90 — 0/0 —
0,645 —	5 9,90 — 0/0 —
0,645 —	6 9,90 — 0/0 —

Nous remarquons que ces quantités augmentent légèrement à mesure que l'on augmente la quantité d'HCl dans le bain jusqu'à ce que cette dernière soit suffisante pour déplacer entièrement CrO^3 , puis le taux d'absorption de CrO^3 diminue légèrement.

Pour des variations importantes dans les proportions relatives de $\text{Cr}^2\text{O}^3\text{K}^2$ et KCl, les variations dans le taux de CrO^3 absorbé restent faibles.

Ces résultats s'expliquent aisément en tenant compte des observations que nous avons pu faire précédemment dans l'étude de l'absorption de CrO^3 dans les liqueurs d'acide chromique pur ou en mélange avec Na Cl ou HCl.

Quand nous augmentons progressivement la quantité d'HCl mise en présence d'un poids déterminé de $\text{Cr}^2\text{O}^3\text{K}^2$, la solution s'enrichit progressivement en CrO^3 . Ce dernier corps doit donc s'absorber en plus grande quantité par la peau, conformément aux résultats exprimés par la courbe (page 69).

En même temps, la solution s'enrichit en chlorure de potassium qui s'oppose à l'absorption de l'acide chromique. Enfin, quand la quantité d'acide chlorhydrique employée dépasse la quantité théorique, ce dernier acide s'oppose à son tour à l'absorption de CrO^3 .

C'est par suite de ces actions contraires que le taux de CrO^3 fixé reste relativement constant pour des variations importantes dans la composition du bain.

D'autre part, une partie de l'acide chromique est réduite pendant le tannage; cette réduction évaluée dans la liqueur résiduaire, abstraction faite de Cr^2O^3 retenu par la peau, correspond à :

3,0 0/0 de l'acide chromique total pour l'essai 1			
3,6 0/0	—	—	2
5,8 0/0	—	—	3
5,5 0/0	—	—	4
7,1 0/0	—	—	5
8,0 0/0	—	—	6

La réduction de l'acide chromique ou, ce qui revient au même, l'oxydation de la peau, vont en augmentant avec la proportion d'acide chlorhydrique contenu dans la liqueur.

COEFFICIENT D'UTILISATION DE CrO^3

Nous appellerons coefficient d'utilisation de l'acide chromique, dans un bain donné, le poids d'acide chromique absorbé par la peau pour 100 grammes d'acide chromique employé.

Les résultats consignés dans le tableau I nous permettent de le calculer pour des bains contenant un poids croissant de CrO^3 pur.

La figure 4 représente graphiquement les variations de ce coefficient; on a porté en abscisses les quantités de CrO^3 introduites dans le bain, et en ordonnées les quantités CrO^3 absorbées, rapportées à 100 parties de CrO^3 introduit.

On remarquera que cette courbe présente un maximum. A ce point, 76 0/0 de l'acide chromique introduit sont absorbés. L'on a utilisé, dans ce cas, 1 gr. 1418 d'acide chromique pour tanner 10 grammes de peau sèche et $1,1418 - 0,2754 = 0,8664$ grammes ont été absorbés.

La peau en tripe essorée renfermant environ 25 0/0 de peau sèche, nous aurions donc utilisé pour 100 de peau en tripe:

2,85 d'acide chromique correspondant à:

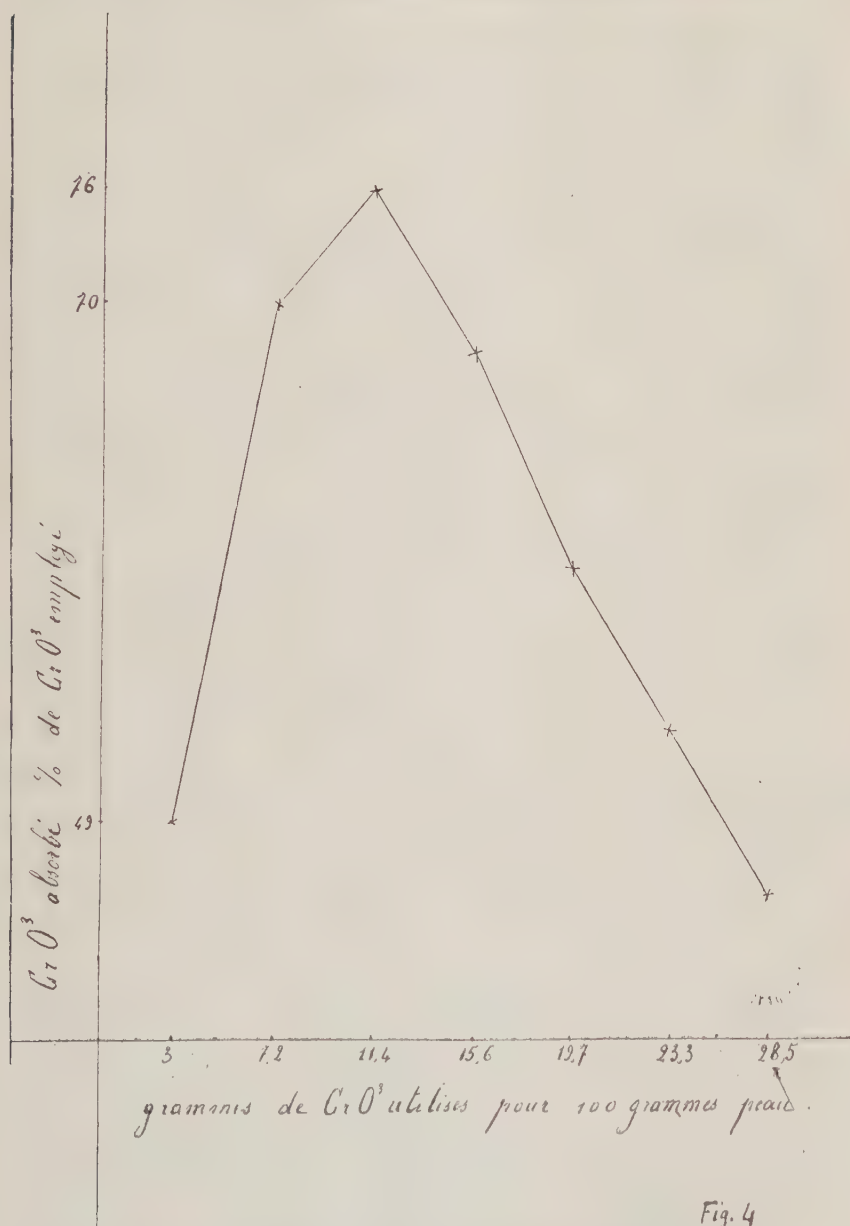
4,30 de bichromate de soude.

Le tanneur estime généralement qu'il faut employer environ 5 kilogrammes de bichromate pour tanner 100 kilogrammes de peau en tripe. Ce chiffre est assez rapproché de celui qui, dans nos essais, donne le meilleur coefficient d'utilisation.

Dans la pratique, ce coefficient ne sera jamais atteint, car le premier bain n'est jamais constitué par de l'acide chromique pur, et nous avons vu que les chlorures et les sulfates, nécessairement présents, ont pour effet de diminuer l'absorption de CrO^3 . Dans le premier bain et dans les meilleures conditions, on n'utilisera guère que les $\frac{2}{3}$ du chrome employé.

Il n'est pas possible d'envisager le renforcement des vieux bains avec de nouvelles quantités de bichromate et

d'HCl en vue du tannage d'autres lots de peau en tripe ;
cette pratique aurait, en effet, pour conséquence, l'enri-



chissement progressif du bain en chlorures et une absorption diminuée.

Le second bain.

Il est difficile de reproduire dans des essais de laboratoire des conditions se rapprochant assez de la pratique industrielle pour pouvoir tirer de ces essais des conclusions utiles.

Les efforts du praticien tendent au cours de cette opération à éviter le dégorgement de l'acide chromique absorbé par la peau dans le premier bain et à fixer le chrome sur la fibre en plus grande quantité possible à l'état de sel chromique.

Nous nous sommes bornés à mesurer expérimentalement l'importance du dégorgement de CrO^3 dans les conditions les plus défavorables, c'est-à-dire par lavages prolongés en présence de grandes quantités d'eau.

Trois échantillons représentant chacun 42 grammes de peau en tripe et 7 grammes 5 de peau sèche ont été passés dans un premier bain constitué par un mélange de bichromate de potasse et d'acide chlorhydrique. Pour l'échantillon 1, l'acide chlorhydrique était en défaut pour réagir sur la totalité du bichromate de potasse utilisé. Pour l'échantillon 3, l'acide chlorhydrique était en excès; enfin pour l'échantillon 2, HCl et $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ ont été employés en quantités strictement équivalentes.

L'analyse du premier bain avant et après action de la peau a permis d'évaluer la quantité absorbée pour les 42 grammes de peau en tripe mis en expérience.

Le premier bain égoutté a été remplacé par 150 cc. d'eau distillée; le contact a été maintenu dans l'obscurité pendant vingt-quatre heures avec agitation intermittente; ces 150 cc. d'eau de lavage ont alors été éliminés et recueillis pour l'analyse, puis remplacés par 150 cc. d'eau pure dans lesquels le contact a été prolongé pendant vingt-quatre heures. Ces opérations ont été répétées cinq fois.

L'analyse des eaux de lavage a permis de calculer les quantités de CrO^3 cédées par la peau à chaque traitement,

et les quantités retenues par les 42 grammes de peau en tripe traités.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

	ESSAI 1		ESSAI 2		ESSAI 3	
	CrO ³ dans 150 ^{cc} de bain	CrO ³ dans 42 ^{gr} de peau en tripe	CrO ³ dans 150 ^{cc} de bain	CrO ³ dans 42 ^{gr} de peau en tripe	CrO ³ dans 150 ^{cc} de bain	CrO ³ dans 42 ^{gr} de peau en tripe
1 ^{er} dégorgement.	0,138	0,789	0,136	0,802	0,117	0,793
2 ^e —	0,043	0,746	0,043	0,759	0,040	0,753
3 ^e —	0,080	0,716	0,031	0,728	0,028	0,725
4 ^e —	0,027	0,687	0,028	0,700	0,025	0,700
5 ^e —	0,024	0,663	0,026	0,674	0,022	0,678

Dans le premier bain, à l'équilibre, la répartition de CrO³ était :

	Essai 1	Essai 2	Essai 3
CrO ³ dans le bain (150 ^{cc}).....	0,841	0,830	0,858
CrO ³ dans la peau (42 ^{gr}).....	0,927	0,938	0,910

L'examen de ces résultats permet les conclusions suivantes :

1° La composition du premier bain influe, mais dans une faible mesure, sur le dégorgement; le dégorgement est plus accentué quand le bichromate est en excès dans le premier bain.

2° A partir du second lavage, les quantités de CrO³ éliminées sont très réduites, elles décroissent légèrement et régulièrement à chaque lavage; on pourrait à l'aide de ces chiffres dresser une « courbe de dégorgement » dont la forme serait analogue à celle de la courbe d'adsorption de l'acide chromique. Mais ces courbes ne seraient pas superposables; en effet, à l'équilibre, pour une richesse donnée de la solution antérieure, la peau est dans le cas du bain de dégorgement beaucoup plus riche en CrO³ que dans le cas du bain d'adsorption.

3° Si nous envisageons le premier lavage seulement, nous observons que les quantités de CrO^3 cédées (relativement beaucoup plus fortes que dans les lavages suivants) atteignent dans un de nos essais 14 0/0 de la quantité introduite par le premier bain.

Dans la pratique, ce dégorgement est réduit dans une très grande mesure; en effet :

La peau n'est soumise à l'action du réducteur qu'après avoir séjourné en pile.

Avant d'être introduite dans le second bain proprement dit, la peau est soumise à l'action d'un bain intermédiaire constitué, soit par une solution concentrée neutre d'hypo-sulfite de soude, les peaux y séjournent alors 12 heures sans agitation, soit par une solution acidifiée d'hyposulfite de soude, les peaux sont alors simplement trempées dans cette solution, puis mises en pile.

Dans les deux cas, il se produit une demi-réduction conduisant à la formation de chromate basique de chrome, de couleur brune et insoluble; le dégorgement est ainsi fortement réduit.

Enfin, dans le second bain, l'acide chromique dégorgé est immédiatement réduit et passe à l'état de sels basiques de chrome qui peuvent être réabsorbés.

Le second bain a, de plus, pour effet, de fixer dans la peau une quantité importante de soufre qui contribue à donner au cuir tanné à deux bains ses propriétés spéciales. Les quantités de soufre ainsi introduites dépendent de l'importance de l'excès de l'hyposulfite et de l'acide employé.

Dans le second bain, ces deux réactifs sont toujours employés en grand excès et la quantité d'hyposulfite en grand excès sur celle nécessaire pour réagir sur l'acide utilisé. Il en résulte que le sel de chrome formé se trouve en présence d'hyposulfite de soude qui le neutralise, le transforme en sel basique tout en mettant en liberté de l'acide sulfureux et du soufre. Nous avons signalé, dans la première partie de cette étude, le travail important effectué sur ces réactions complexes par STIASNY et DAS (v. p. 58).

Le tannage à un bain.

Nous nous sommes proposé de fixer quelques-unes des conditions pratiques de ce tannage qui restent encore obscures et, si possible, de jeter quelque lumière sur la théorie du tannage au chrome.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

1° *Liquueur de tannage.* — Toutes les liqueurs de tannage ont été préparées à partir d'une même liqueur mère d'alun de chrome pur concentrée, préparée à froid, et contenant 28 gr. 4 Cr^2O^3 par litre.

Cette liqueur a été préparée quelques jours à l'avance de manière à ce que la plus grande partie des transformations qu'elle subit avec le temps soit effectuée; dans ces conditions, les variations de nature qui se manifestent dans cette liqueur mère au cours de nos expériences, peuvent être considérées comme négligeables.

Suivant les nécessités de nos expériences, cette liqueur mère a été diluée dans ces conditions convenables, calculée et rendue basique aux degrés voulus, par addition de quantités également calculées de carbonate de soude.

La composition des liqueurs de tannage a été déterminée avant et après les essais de tannage par les méthodes suivantes :

a) Dosage de l'acidité : par la méthode de PROCTER et MC CANDLISH.

b) Dosage de l'oxyde de chrome : par la méthode de ALDEN.

La pratique de ces méthodes a été exposée dans la première partie de notre étude (page 27 et suivantes).

La méthode de dosage de l'acidité selon PROCTER et MC CANDLISH s'est appliquée sans difficultés dans tous les cas de nos expériences. Le dosage de l'oxyde de chrome par

la méthode de ALDEN s'applique aisément dans le cas des liqueurs neuves n'ayant pas servi au tannage; mais, dans le cas des liqueurs résiduelles, la présence des matières organiques rend son application moins aisée. On observe alors que quand l'on a procédé à l'oxydation du sel chromique, au lieu d'obtenir une solution limpide de chromate de sodium, la solution est trouble et laisse déposer un précipité floconneux verdâtre; ce précipité consiste en un complexe de matières organiques et d'hydrate chromique; ce dernier ayant échappé à l'oxydation échappera par conséquent au dosage ultérieur. Nous avons pu corriger l'erreur ainsi introduite en opérant de la façon suivante: la liqueur oxydée est passée sur un très petit filtre qui retient le complexe chromique; on lave à l'eau chaude, on conserve le filtrat et les eaux de lavage réunis. Le filtre est mouillé avec la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique concentré qui dissout le précipité en donnant une solution de chlorure chromique; cette solution est recueillie avec les eaux de lavage du filtre dans un vase conique. On pratique sur cette solution une nouvelle oxydation au moyen du peroxyde de sodium; après avoir fait bouillir la liqueur pour éliminer l'excès des composés peroxygénés, on filtre et on constate que le nouveau précipité qui était en suspension dans cette liqueur est incolore et ne retient plus d'hydrate chromique. On réunit tous les filtrats et on continue le dosage à la manière habituelle.

Les chiffres fournis par ces dosages ont été utilisés pour établir la basicité des liqueurs chromiques. Nous avons adopté, pour chiffrer cette basicité, le mode de calcul de SCHORLEMMER, qui consiste à déterminer l'excès de Cr^{2+} existant dans la liqueur en plus de la quantité qui est nécessaire pour saturer normalement l'acidité dosée comme il est dit plus haut, cet excès étant rapporté à 100 parties de Cr^{2+} total de la liqueur.

2° *Échantillons de peau.* — Nos expériences ont été effectuées au moyen de peau de veau refendue à une faible épaisseur ($1 \frac{m}{m} 5$). Les échantillons ont été préparés,

pesés et leur humidité déterminée par les moyens que nous avons exposés au sujet du tannage à deux bains.

PROGRESSION DU TANNAGE AU CHROME A UN BAIN
AVEC LE TEMPS

Nous avons effectué deux séries de détermination.

1° En opérant sur une liqueur d'alun de chrome dont la basicité correspond sensiblement à celle des liqueurs de tannage employées pratiquement;

2° A titre documentaire, en opérant sur une liqueur d'alun de chrome violette normale, sans aucune addition de carbonate de soude, c'est-à-dire de basicité égale à 0.

Premier cas de la liqueur d'alun de chrome basique.

— Sept essais ont été effectués correspondant à des durées de tannage de 4, 8, 24, 48, 96, 192, 384 heures.

La liqueur de tannage préparée pour chaque essai avait un volume de 250 cc.; elle contenait 1 gr. 73 Cr^2O^3 , une acidité titrable correspondant à 1 gr. 76 SO^3 ; sa basicité exprimée suivant SCHORLEMMER était égale à 35,6.

Les morceaux de peau en tripe introduits dans la liqueur de tannage renfermaient 20 grammes d'eau et de 40 à 10 gr. 5 de peau sèche.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU I.

TABLEAU I

SOLUTION D'ALUN DE CHROME BASIQUE

avant tannage les 250 cc. $\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}^3 \\ \text{Cr}^2\text{O}^3 \end{array} \right. \begin{array}{l} = 1,76 \\ = 1,73 \end{array}$
de bain contenaient

BASICITE SCHORLEMMER

avant tannage : 35,6

TEMPS en HEURES	POIDS de PEAU sèche	COMPOSITION DU BAIN APRÈS TANNAGE		ABSORBÉ	ABSORBÉ pour cent DE PEAU sèche
4	10	SO ³ : 1,44	} Basicité : 38,8	SO ³ : 0,32	SO ³ : 3,2
		Cr ² O ³ : 1,49		Cr ² O ₃ : 0,24	Cr ² O ³ : 2,4
8	10	SO ³ : 1,31	} Basicité : 37,7	SO ³ : 0,43	SO ³ : 4,5
		Cr ² O ³ : 1,33		Cr ² O ³ : 0,40	Cr ² O ³ : 4
24	10	SO ³ : 1,17	} Basicité : 37,3	SO ³ : 0,58	SO ³ : 5,8
		Cr ² O ³ : 1,18		Cr ² O ³ : 0,55	Cr ² O ³ : 5,5
48	10	SO ³ : 1,06	} Basicité : 35,1	SO ³ : 0,70	SO ³ : 7
		Cr ² O ³ : 1,03		Cr ² O ₄ : 0,70	Cr ² O ³ : 7
96	10	SO ³ : 0,91	} Basicité : 34,5	SO ³ : 0,85	SO ³ : 8,5
		Cr ² O ³ : 0,83		Cr ² O ³ : 0,85	Cr ² O ³ : 8,5
192	10,5	SO ³ : 0,78	} Basicité : 29,4	SO ³ : 0,98	SO ³ : 9,3
		Cr ² O ³ : 0,70		Cr ² O ³ : 1,03	Cr ² O ³ : 9,8
384	10,5	SO ³ : 0,71	} Basicité : 29,1	SO ³ : 1,05	SO ³ : 10
		Cr ² O ³ : 0,63		Cr ² O ³ : 1,10	Cr ² O ³ : 10,4

De l'examen de ce tableau, il résulte :

1^o Que la basicité de la liqueur de tannage, qui était primitivement égale à 35,6, commence à augmenter pendant les premières heures du tannage ; au bout de 4 heures, elle est égale à 38,8. Puis, pour des durées de tannage plus prolongées, la basicité diminue, elle atteint 29,1 pour l'essai correspondant à 384 heures de tannage.

Ceci revient à dire qu'au début du tannage, l'acide sulfurique du sulfate chromique est, relativement, plus rapidement fixé que l'oxyde de chrome. Le contraire a lieu au bout d'un certain temps. Cette observation est parfaite-

ment d'accord avec celles faites antérieurement par STISANY, puis par GRILICHES.

Il semble possible d'en conclure qu'au début du tannage l'acide sulfurique libéré par hydrolyse est rapidement fixé par la peau, ce qui est tout à fait normal, et détermine l'augmentation première de la basicité, puis, au bout d'un certain temps, il y a fixation, par adsorption, de sulfates chromiques basiques, dont la basicité va en augmentant avec le temps, ce qui détermine la diminution de la basicité de la liqueur de tannage.

2° Le rapport $\frac{\text{Cr}^2\text{O}^3}{\text{SO}^3}$ entre l'oxyde de chrome et l'acide sulfurique absorbés tend à devenir constant lorsque la durée du tannage est suffisamment prolongée.

Si on construit la courbe d'absorption de l'oxyde de chrome et de l'acide sulfurique en prenant comme abscisses la durée du tannage en heures et comme ordonnées les poids de ces deux substances, les deux courbes se croisent en se confondant sur un certain parcours et tendent à devenir parallèles à peu de distance l'une de l'autre.

3° Les deux courbes de fixation tendent à devenir parallèles à l'axe des X (fig. 1).

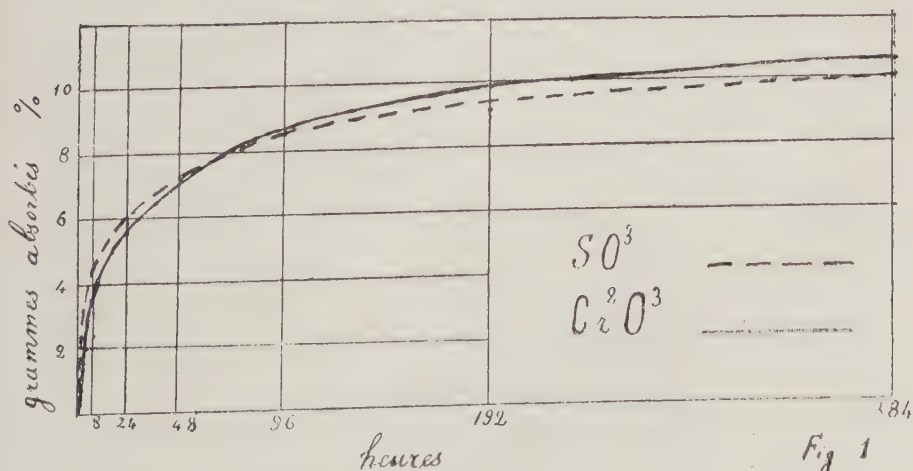


Fig. 1

Deuxième cas de la liqueur de sulfate chromique normal. — Six essais ont été effectués, correspondant à des durées de tannage de 4, 21, 45, 93, 192 et 384 heures.

La liqueur de tannage préparée pour chaque essai avait un volume de 250 cm³, elle contenait 1 gr. 76 Cr²O³ et une acidité titrable correspondant à 2 grs 77 SO³. Sa basicité, exprimée suivant SCHORLEMMER, était égale à 0.

Les morceaux de peau en tripe introduits dans la liqueur contenaient chacun 20 grammes d'eau et 10 grammes de peau sèche.

Les résultats obtenus sont exprimés dans le tableau II.

TABLEAU II

SOLUTION D'ALUN DE CHROME NORMALE VIOLETTE

avant tannage les 250 cc. { SO³ = 2,77
de bain contenaient { Cr²O³ = 1,76

BASICITÉ SCHORLEMMER

avant tannage : 0

TEMPS en HEURES	POIDS de PEAU sèche	COMPOSITION DU BAIN APRÈS TANNAGE		ABSORBÉ	ABSORBÉ pour cent DE PEAU sèche
4	10,5	SO ³ : 2,54	Basicité : 2,8	SO ³ : 0,23	SO ³ : 2,2
		Cr ² O ³ : 1,65		Cr ² O ³ : 0,11	Cr ² O ³ : 1,05
21	10,5	SO ³ : 2,41	Basicité : 2,9	SO ³ : 0,36	SO ³ : 3,4
		Cr ² O ³ : 1,57		Cr ² O ³ : 0,19	Cr ² O ³ : 1,8
45	10,5	SO ³ : 2,29	Basicité : 2	SO ³ : 0,48	SO ³ : 4,6
		Cr ² O ³ : 1,51		Cr ² O ³ : 0,25	Cr ² O ³ : 2,4
93	10,5	SO ³ : 2,23	Basicité : 1,6	SO ³ : 0,54	SO ³ : 5,1
		Cr ² O ³ : 1,43		Cr ² O ³ : 0,33	Cr ² O ³ : 3,1
192	10,5	SO ³ : 2,19	Basicité : 1,6	SO ³ : 0,58	SO ³ : 5,5
		Cr ² O ³ : 1,41		Cr ² O ³ : 0,35	Cr ² O ³ : 3,3
384	10,5	SO ³ : 2,20	Basicité : 1	SO ³ : 0,58	SO ³ : 5,5
		Cr ² O ³ : 1,41		Cr ² O ³ : 0,35	Cr ² O ³ : 3,3

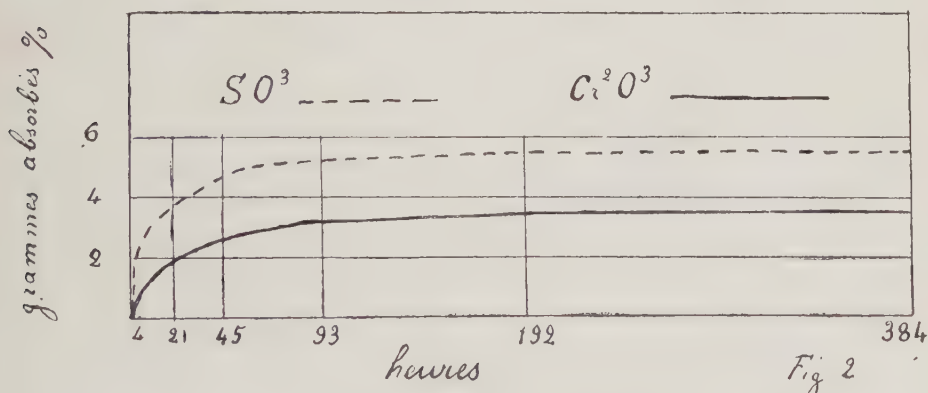
De l'examen de ce tableau, il résulte :

1° Que la basicité de la liqueur de tannage, qui était primitivement égale à 0, commence à augmenter pendant la

première journée de tannage : après 21 heures, elle est égale à 2,9. Puis, pour des durées de tannage plus prolongées, la basicité diminue, elle atteint la valeur de 1 pour l'essai correspondant à 384 heures. L'ensemble du phénomène se présente donc comme dans le cas de la liqueur basique que nous avons étudié antérieurement : au début du tannage, l'acide sulfurique est, relativement, plus rapidement fixé que l'oxyde de chrome, et l'on peut en tirer la même conclusion que pour la liqueur basique.

2° Le rapport $\frac{\text{Cr}^2\text{O}^3}{\text{SO}^3}$ entre l'oxyde de chrome et l'acide sulfurique absorbés tend à devenir constant lorsque la durée du tannage est suffisamment prolongée.

3° Si on construit les courbes d'absorption de Cr^2O^3 et de SO^3 , comme pour la liqueur basique, les deux courbes tendent à devenir parallèles à l'axe des X ; elles sont évidemment situées entre l'axe des X et les courbes d'absorption correspondant à la liqueur basique déjà étudiée (fig. II).



4° La quantité absolue de SO^3 fixée est plus forte dans le cas de la liqueur basique que dans le cas de la liqueur normale, quelle que soit la durée du tannage.

Cette quantité est également supérieure à celle qui peut être fixée dans un bain d'acide sulfurique ou d'acide sulfurique et de sulfate de sodium (picklage).

En d'autres termes, on observe toujours qu'une absorption d'oxyde de chrome est accompagnée d'une absorption d'acide sulfurique. Il paraît donc bien probable que ce n'est pas l'hydrate chromique qui est absorbé au cours du tannage, mais un sulfate basique de chrome. Il faut remarquer cependant que les résultats obtenus ne permettent pas de définir la composition d'un sel basique ainsi absorbé.

5° L'état de saturation de la peau, caractérisé par le parallélisme des courbes d'absorption à l'axe des X ne peut être atteint qu'après un contact très prolongé; dans le cas de la liqueur normale (basicité 0), il est atteint après 200 heures de tannage environ; dans le cas de la solution basique, il ne l'est pas encore après 384 heures.

Dans les expériences précédentes, nous avons placé la peau en présence d'une quantité relativement considérable d'oxyde de chrome; si, en conservant la même basicité, on diminue la quantité de Cr^{2}O^3 et de SO^3 intervenant dans le tannage, l'état d'équilibre entre la peau et le bain sera plus rapidement atteint et les taux de chaque constituant absorbé seront abaissés; c'est ce que vérifie la série d'essais exposés dans le tableau III.

Dans ces essais, les quantités relatives de peau et d'oxyde de chrome en présence sont voisines de celles utilisées pratiquement.

TABLEAU III.

TABLEAU III

SOLUTION D'ALUN DE CHROME BASIQUE
 avant tannage les 250 cc. SO^3 = 0,94
 de bain contenaient Cr^2O^3 = 0,92

BASITE SCHORLEMMER
 avant tannage : 35,6

TEMPS en HEURES	POIDS de PEAU sèche	CONTENU DU BAIN APRÈS TANNAGE		ABSORBÉ	ABSORBÉ pour cent DE PEAU sèche
6	10,5	SO^3 : 0,49	{ Basicité : 36,8	SO^3 : 0,45	SO^3 : 4,3
		Cr^2O^3 : 0,49		Cr^2O^3 : 0,43	Cr^2O^3 : 4,1
21	10,5	SO^3 : 0,38	{ Basicité : 34,5	SO^3 : 0,56	SO^3 : 5,3
		Cr^2O^3 : 0,37		Cr^2O^3 : 0,55	Cr^2O^3 : 5,2
51	10,5	SO^3 : 0,28	{ Basicité : 32,3	SO^3 : 0,66	SO^3 : 6,3
		Cr^2O^3 : 0,26		Cr^2O^3 : 0,66	Cr^2O^3 : 6,3
96	10	SO^3 : 0,22	{ Basicité : 23,2	SO^3 : 0,72	Cr^2O^3 : 7,2
		Cr^2O^3 : 0,19		Cr^2O^3 : 0,73	Cr^2O^3 : 7,3
384	10,5	SO^3 : 0,12	{ Basicité : 23,2	SO^3 : 0,82	SO^3 : 7,8
		Cr^2O^3 : 0,10		Cr^2O^3 : 0,82	Cr^2O^3 : 7,8

INFLUENCE DE LA DILUTION

Nous avons analysé les travaux de THOMAS, BALDWIN et KELLY sur l'absorption de l'oxyde de chrome par la poudre de peau dans des solutions contenant des quantités croissantes de Cr^2O^3 .

Dans la pratique industrielle on n'augmente pas la concentration du bain de tannage en ajoutant, pour un poids donné de peau à tanner des quantités croissantes de sel chromique, mais en diminuant le volume total du bain; en d'autres termes, sur trois conditions du tannage, deux sont maintenues constantes (poids respectifs de peau et d'hydrate chromique), la 3^e (quantité d'eau mise en œuvre) est variable. Nous avons voulu étudier l'influence de cette dernière condition (influence de la dilution) sur le taux de Cr^2O^3 absorbé dans un temps déterminé.

Trois séries (A B C) de 4 essais sont préparées de la façon suivante :

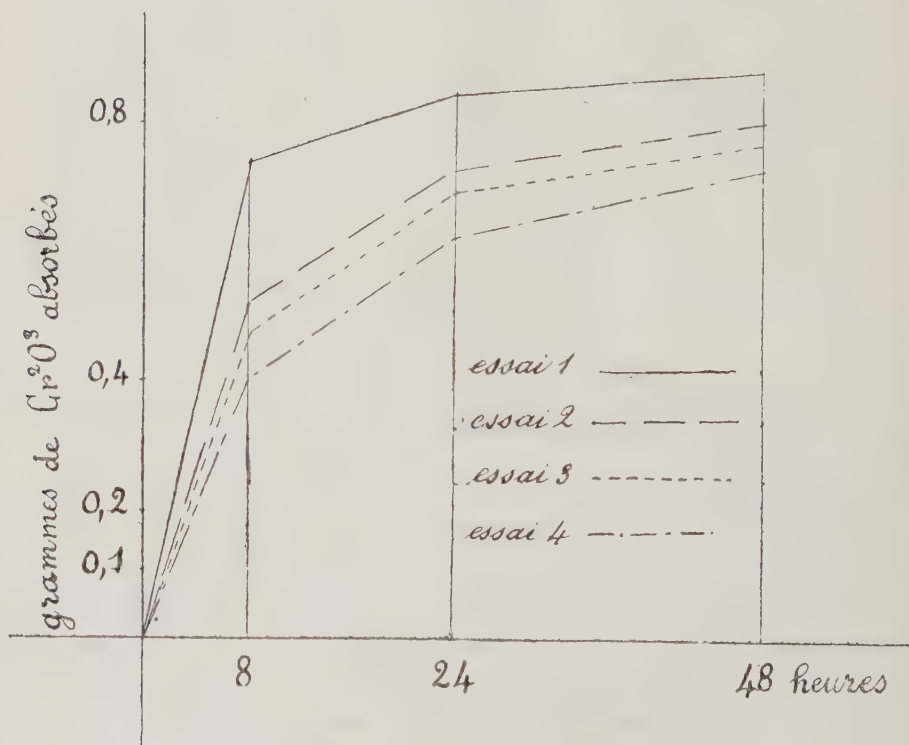
Chaque échantillon de peau représente 10,5 grammes de peau sèche.

Les bains de tannage sont préparés au moyen d'une solution d'alun de chrome dissous à froid et amené par addition de CO^3Na^2 à la basicité 36; chaque essai renferme, sous des volumes différents :

0,99 de SO^3 et 0,97 de Cr^2O^3 .

Pour l'échantillon 1, le volume du bain est porté à 50 cc.

—	2	—	—	100 cc.
—	3	—	—	150 cc.
—	4	—	—	200 cc.



Pour la série A, la durée du tannage est fixée à 8 heures; pour la série B, à 24 heures; pour la série C, à 48 heures.

Après tannage, les bains sont égouttés et mesurés. On détermine par analyse les quantités d'acide sulfurique et

d'oxyde de chrome contenues dans ces bains résiduaire et rejetées avec eux. On calcule par différence l'oxyde de chrome retenu par le cuir dans chaque essai.

Les résultats sont groupés dans le tableau. Le graphique de la figure 4 permet d'apprécier les variations produites par la dilution dans le taux de Cr^2O^3 fixé en un temps donné.

TABLEAU IV

ESSAIS N°	SÉRIE A (8 heures)		SÉRIE B (24 heures)		SÉRIE C (48 heures)	
	REJETÉ avec le bain	RETENU par le cuir	REJETÉ avec le bain	RETENU par le cuir	REJETÉ avec le bain	RETENU par le cuir
1	SO^3 — 0,28	0,71	SO^3 — 0,14	0,85	SO^3 — 0,11	0,88
	Cr^2O^3 — 0,23	0,74	Cr^2O^3 — 0,12	0,85	Cr^2O^3 — 0,09	0,88
2	SO^3 — 0,49	0,50	SO^3 — 0,28	0,72	SO^3 — 0,22	0,77
	Cr^2O^3 — 0,45	0,52	Cr^2O^3 — 0,24	0,73	Cr^2O^3 — 0,17	0,80
3	SO^3 — 0,54	0,45	SO^3 — 0,30	0,69	SO^3 — 0,24	0,75
	Cr^2O^3 — 0,50	0,47	Cr^2O^3 — 0,25	0,69	Cr^2O^3 — 0,20	0,77
4	SO^3 — 0,60	0,39	SO^3 — 0,39	0,66	SO^3 — 0,25	0,74
	Cr^2O^3 — 0,57	0,40	Cr^2O^3 — 0,34	0,63	Cr^2O^3 — 0,24	0,73

En réduisant le volume du bain de tannage, on augmente dans des proportions considérables la rapidité du tannage et si l'on fixe à l'opération une durée limitée, on diminuera les pertes en oxyde de chrome rejeté avec le bain résiduaire.

Il convient de remarquer que dans la pratique industrielle, il est possible d'employer des bains d'un volume beaucoup plus réduit que celui de l'essai 1 ; l'emploi du tonneau foulon permet en effet de travailler en bains très

courts. Le tanneur pourra donc, en modifiant la dilution, réduire à un taux très faible la perte en oxyde de chrome au cours du tannage.

Neutralisation.

Dans tous ces essais, la peau a été préparée comme nous l'avons indiqué pour les essais de tannage ; les échantillons sont tannés dans une solution basique d'alun de chrome, le bain de tannage est égoutté et mesuré, sans extraire le cuir du flacon où le tannage a été effectué. On remplace alors le bain par de l'eau distillée avec laquelle le cuir reste en contact pendant vingt-quatre heures, ce bain de rinçage est à son tour évacué et mesuré. L'analyse du bain de tannage avant et après action de la peau et l'analyse du bain de rinçage permettent de calculer la quantité d'acide sulfurique restant dans l'essai prêt pour la neutralisation.

La solution neutralisante de composition connue est alors introduite dans le flacon, elle reste en contact avec le cuir pendant un temps suffisant pour qu'elle puisse réagir (24 heures), elle est alors égouttée, remplacée par de l'eau distillée avec laquelle on laisse le cuir en contact 1/4 d'heure, ces eaux de rinçage sont jointes au bain résiduaire de neutralisation, on analyse la liqueur ainsi obtenue, on peut déduire des résultats la quantité de substance neutralisante qui a disparu et la quantité d'acide sulfurique neutralisé dans l'essai.

NEUTRALISATION PAR LE BICARBONATE DE SOUDE.

On a tanné, à l'alun de chrome basique, 4 échantillons de 50 grammes de peau en tripe. L'analyse a montré qu'ils renfermaient, après tannage et rinçage :

N° 1	0,82 gr.	SO ³
N° 2	0,81 —	—
N° 3	0,81 —	—
N° 4	0,82 —	—

Ils ont été respectivement neutralisés par 150 cm³ de solution renfermant :

- Le n° 1. 0,42 gr. CO³ NaH, quantité correspondant au quart de SO³.
 Le n° 2. 0,84 gr. CO³ NaH, quantité correspondant à la moitié de SO³.
 Le n° 3. 1,68 gr. CO³ NaH, quantité correspondant à la totalité de SO³.
 Le n° 4. 2,52 gr. CO³ NaH, quantité correspondant à un excès vis-à-vis de SO³.

La neutralisation a été prolongée vingt-quatre heures, dont dix avec agitation ; chaque essai a été rincé pendant un quart d'heure avec 50 cm³ d'eau, et l'eau de rinçage a été réunie avec le bain résiduaire de neutralisation ; on porte à 250 cm³, on a dosé l'alcalinité par retour et on a déduit, par le calcul, l'acidité du cuir après neutralisation. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

ESSAI	ACIDITÉ DE L'ÉCHANTILLON avant neutralisation	ACIDITÉ DE L'ÉCHANTILLON après neutralisation
N° 1.	0,82 SO ³	0,62 SO ³
N° 2.	0,81 —	0,43 —
N° 3.	0,81 —	0,41 —
N° 4.	0,82 —	0,00 —

Il résulte de ces chiffres qu'en utilisant un excès de bicarbonate de soude, il est possible de neutraliser intégralement l'acidité du cuir au chrome (acide sulfurique libre et acide sulfurique du complexe).

Tous les échantillons neutralisés résistent bien à l'action de l'eau bouillante.

Par dessiccation à l'air, les échantillons 1, 2, 3 sèchent blancs et souples ; l'échantillon n° 4 sèche en cornant légèrement sur fleur.

Il y a lieu de remarquer qu'aucun des échantillons n'a

dégorgé de l'oxyde de chrome dans le bain de neutralisation.

Les essais étant pratiqués en flacons hermétiquement clos par un bouchon de caoutchouc, il règne dans l'intérieur du flacon une pression plus ou moins forte due à la présence du gaz carbonique dont la solution est par conséquent saturée. Nous verrons plus loin l'importance de cette condition.

NEUTRALISATION PAR LE BORAX

Deux échantillons de peau en tripe de 45 grammes, tannés à l'alun de chrome basique, contenaient, après tannage et rinçage :

N° 1..... 0,65 gr. SO^3 .
N° 2.... 0,68 gr. —

Ils sont traités respectivement par 150 cm³ d'une solution renfermant :

Pour le n° 1..... 1,91 gr. borax, quantité en défaut vis-à-vis de 0,65 SO^3 .

Pour le n° 2..... 3,82 gr. borax, quantité en excès vis-à-vis de 0,68 SO^3 .

La neutralisation a été poursuivie 48 heures, en partie avec agitation ; elle a été suivie d'un rinçage de deux heures, avec 100 cm³ d'eau, qui sont joints au bain résiduaire de neutralisation ; le tout est porté à 300 cm³. Le titrage de l'alcalinité du bain, avant et après la neutralisation, a permis de déduire l'acidité du cuir neutralisé ; on a obtenu les résultats suivants :

ESSAI N° 1	ACIDITÉ DU CUIR avant NEUTRALISATION en SO^3	ACIDITÉ DU CUIR après NEUTRALISATION en SO^3
N° 1.	0,65 gr.	0,24 gr.
N° 2.	0,68 —	0,02 —

Ces chiffres montrent que le borax, intervenant en excès, est capable de neutraliser, comme le bicarbonate de soude, l'intégralité et l'acidité du cuir au chromé (acidité libre et acidité du complexe).

NEUTRALISATION PAR L'HYPOSULFITE DE SOUDE

Deux échantillons de 45 grammes de peau de tripe, tannés à l'alun de chrome basique, contenaient :

N° 1	0,68 gr. SO^3
N° 2	0,65 —

Ils sont traités pendant quarante-huit heures avec 150 cm^3 d'une solution contenant :

Pour le n° 1	1,25 gr. hyposulfite.
— 2	1,40 —

Ils ont été ensuite rincés avec 100 cm^2 d'eau, qui ont été ajoutés au bain résiduaire. Les liqueurs ainsi obtenues ont été titrées et l'on a constaté que la neutralisation avait absorbé :

Pour le n° 1	1,25 gr.
Pour le n° 2	1,40 gr.

NEUTRALISATION PAR LE SILICATE DE SOUDE

La neutralisation du cuir au chrome par le silicate de soude, ce dernier corps intervenant comme sel alcalin à acide faible, présente un intérêt spécial, car elle nous a conduits à réaliser le procédé le plus élégant et le plus pratique du tannage mixte au chrome et à la silice :

1° Un échantillon de 100 grammes de peau de tripe, après tannage à l'alun de chrome basique et rinçage, contenait :

SO^3 total	1,81 gr.
Cr^2O^3	1,76 —

La peau tannée a été agitée pendant trois heures avec 200 cm^3 d'une solution renfermant 5 cm^3 de silicate de soude commercial et titrant :

1,62 gr.	SiO^2
0,7 —	NaOH

Après la neutralisation, le bain contenait :

0,03.....	SiO ²
0,02.....	NaOH

L'échantillon de peau tanné et neutralisé contient donc :

SO ³	1,81 — (0,7 — 0,02) = 1,13
Cr ³ O ³	= 1,76
SiO ²	1,62 — 0,03..... = 1,59

2° La neutralisation par le silicate de soude fixe donc dans le cuir des quantités importantes de silice.

L'hydrolyse de ce sel, en solution aqueuse, met en liberté, d'une part, de la soude qui intervient comme agent de neutralisation, et, d'autre part, de la silice colloïdale qui est adsorbée par les fibres.

CONCLUSIONS. — De l'ensemble de tous les essais qui précèdent, on peut tirer les conclusions suivantes :

I. — *Au point de vue théorique.* — Si l'on fait réagir sur le cuir tanné au chrome à un bain un sel alcalin, en vue de sa neutralisation :

a) Si l'acide du sel est faible, comme l'acide carbonique ou l'acide borique, la neutralisation peut être intégrale, tout l'acide sulfurique contenu dans la peau passe à l'état de sulfate alcalin.

b) Si l'acide du sel est faible et insoluble, comme l'acide silicique, la neutralisation est accompagnée d'une fixation, par adsorption, d'une quantité correspondante d'acide insoluble.

c) Si le sel alcalin est constitué par un hyposulfite, la neutralisation est accompagnée d'un dépôt de soufre restant fixé dans le cuir par adsorption.

d) Si le sel alcalin est constitué par un phosphate, l'acidité du cuir reste sensiblement constante; il y a simplement déplacement de l'acide sulfurique qui est remplacé par une quantité correspondante d'acide phosphorique.

II. — *Au point de vue pratique.* — a) Les cuirs traités par le bicarbonate de soude ou de borax employés en excès sèchent dans de mauvaises conditions; il y a alors une modification de la fleur sous l'action de l'alcali et celle-ci sèche cornée. L'emploi de ces agents de neutralisation doit donc être strictement mesuré.

b) La neutralisation à l'hyposulfite de soude est à conseiller, car l'emploi d'un excès de ce corps n'est pas nuisible; on obtient ainsi des cuirs de couleur claire et nourris au soufre.

c) La neutralisation au silicate de soude fournit des cuirs blancs, riches en silice, gonflés, mais de fleur grossière et cassante si le taux de silice est trop élevé. Ce cuir n'est plus glissant sur le sol humide.

d) La neutralisation au phosphate de soude n'est pas très effective puisqu'elle substitue simplement l'acide phosphorique à l'acide sulfurique dans le cuir.

III. — *Au point de vue de la nature du tannage au chrome.* — Les essais de neutralisation exposés ci-dessus ne permettent pas de faire une discrimination entre l'acide sulfurique fixé directement par la peau au début du tannage, à la suite de l'hydrolyse du sel chromique, et l'acide sulfurique entrant dans la constitution du complexe oxyde de chrome, acide sulfurique qui est fixé ultérieurement: la totalité de cet acide peut être neutralisée progressivement, au fur et à mesure que l'agent de neutralisation intervient plus activement.

D'autre part, le cuir conserve sa qualité de cuir tanné, résistant à l'action de l'eau bouillante, même lorsque la neutralisation est totale; il ne commence à s'altérer sur fleur que lorsque celle-ci devient alcaline, par suite de l'intervention d'un excès d'agent de neutralisation (cas du bicarbonate de soude et du borax); il semble donc que l'oxyde de chrome doit être considéré comme agent de tannage suffisant.

RÉSISTANCE DU CUIR AU CHROME A L'ACTION
DES SOLUTIONS ALCALINES

L'étude de la neutralisation vient de nous montrer que des solutions de sels alcalins à acides faibles pouvaient être mises en présence du cuir au chrome en quantités limitées telles que toute l'acidité primitive du cuir soit saturée, sans que le cuir ainsi neutralisé ait perdu ses propriétés de cuir tanné, et en particulier, sans que sa résistance à l'eau bouillante soit modifiée.

On sait, d'autre part, qu'un cuir au chrome traité par une solution d'un alcali caustique perd ses propriétés de cuir tanné, et ne résiste plus à l'action de l'eau bouillante.

Il nous a paru intéressant de rechercher s'il n'existait pas une alcalinité limite de la solution neutralisante quelle qu'elle soit, à partir de laquelle le cuir au chrome ne pourra plus subsister avec ses propriétés caractéristiques et de déterminer cette limite.

Dans les séries d'essais suivants, des échantillons de peau de veau ont été tannés au moyen de solutions basiques d'alun de chrome. Le tannage et le lavage ont été contrôlés quantitativement selon les méthodes exposées au sujet de la neutralisation.

Les solutions neutralisantes ont été appliquées, soit immédiatement après le tannage, soit après un lavage, soit sur le cuir fraîchement tanné, soit plusieurs jours après tannage, mais toujours sur le cuir conservé humide et n'ayant pas été séché entre les opérations du tannage et de la neutralisation.

Les solutions alcalines neutralisantes que nous avons étudiées sont : des solutions de borax, phosphate disodique, carbonate de soude, soude caustique. Dans chaque série d'essais, ces substances sont introduites en quantités croissantes du premier au dernier terme de la série, le volume de la solution restant constant. Le contact est prolongé, avec agitation intermittente, pendant un temps suffisant pour que l'équilibre s'établisse; on détermine

alors la valeur du pH dans les solutions résiduelles, et l'on fait bouillir un échantillon du cuir neutralisé (5 cm. $\times$ 2 cm.) dans l'eau pendant cinq minutes; on a dessiné au préalable le contour de l'échantillon sur une feuille de papier blanc et l'on peut juger, en reportant l'échantillon bouilli sur cette empreinte du retrait subi.

Nous n'avons pas mesuré l'importance de ce retrait, car cette valeur nous a paru dépendre d'autres facteurs que l'alcalinité et nous nous sommes bornés à constater si ce retrait existe ou non, en mentionnant seulement, selon les cas, retrait léger ou retrait important.

Quand l'acide du sel employé était l'acide carbonique volatil, nous avons opéré en flacons rigoureusement clos, les flacons n'ont été débouchés qu'à la fin de l'opération, et la valeur de pH a été déterminée immédiatement; les solutions renfermaient alors du sulfate de sodium, du bicarbonate de sodium et de l'acide carbonique libre. La concentration de ce dernier était telle qu'il régnait à l'intérieur du flacon une légère pression, mais il ne se formait pas immédiatement de bulles gazeuses au sein du liquide; la valeur de pH dans ces solutions restait constante plus d'une heure après l'ouverture du flacon.

Les résultats obtenus sont exposés dans la série des tableaux suivants :

TABLEAU I.

TABLEAU I

ESSAI N°	COMPOSITION DE L'ESSAI		BAIN NEUTRALISANT 150°		pH à L'ÉQUILIBRE	ESSAI A L'EAU BOUILLANTE 5 minutes.
	SO ³	Cr ² O ³	PO ⁴ Na ² H, 12 aq introduit	ÉQUIVALENTS de phosphate pour 1 de SO ³		
1	gr. 0,769	gr. 0,765	gr. 1,71	0,5	4,1	Pas de retrait.
2	0,777	0,766	2,30	0,67	4,6	Id.
3	0,777	0,764	2,90	0,87	5,2	Id.
4	0,765	0,766	3,42	1,0	5,4	Id.
5	0,753	0,768	5,10	1,50	6,2	Id.
6	0,753	0,766	6,80	2,0	6,6	Retrait léger.
7	0,765	0,761	8,80	2,50	6,9	Retrait important.
8	0,761	0,765	10,20	3,0	7,0	Retrait important.

Les échantillons n'ont pas été lavés avant neutralisation.
 Les échantillons ont été neutralisés immédiatement après tannage.
 La neutralisation a été effectuée pendant 48 heures.

TABLEAU II

ESSAI N°	COMPOSITION DE L'ESSAI		BAIN NEUTRALISANT 130°			pH à L'ÉQUILIBRE.	ESSAI A L'EAU BOUILLANTE 5 minutes.
	SO ³ .	Cr ² O ³ .	BORAX introduit B ⁴ O ⁷ Na ² , 10 aq	ACIDE BORIQUE introduit	ÉQUIVALENTS de borax pour 1 de SO ³		
1	gr. 0,464	gr. 0,460	gr. 1,02	gr. 1,08	0,86	6,6	Pas de retrait.
2	0,470	0,469	2,08	0,92	0,93	6,8	Retrait très léger.
3	0,464	0,464	2,24	0,76	1,0	7,1	Retrait léger.
4	0,460	0,465	2,38	0,62	1,08	7,4	Retrait notable.
5	0,462	0,462	2,54	0,46	1,14	7,7	Id.
6	0,464	0,468	2,70	0,30	1,21	7,9	Id.
7	0,460	0,463	2,84	0,16	1,27	8,0	Retrait très important.
8	0,466	0,464	3,00	0,00	1,35	8,1	Id. (1/6 de la long.)

Les échantillons ont été lavés à l'eau avant neutralisation.
 Les échantillons ont été neutralisés 13 jours après la sortie du tannage.
 La neutralisation a été effectuée pendant 60 heures.

TABLEAU III

ESSAI N°	COMPOSITION DE L'ESSAI		BAIN NEUTRALISANT 150°°		pH à L'ÉQUILIBRE	ESSAI A L'EAU BOUILLANTE 5 minutes.
	SO ³	Cr ² O ³	BORAX introduit	ÉQUIVALENT de borax pour 1 de SO ³		
	gr.	gr.	gr.			
1	0,655	0,631	1,260	0,4	5,0	Rien.
2	0,643	0,620	1,530	0,5	5,6	Id.
3	0,643	0,626	1,850	0,6	5,9	Id.
4	0,638	0,645	2,170	0,7	6,4	Id.
5	0,627	0,610	2,400	0,8	6,6	Léger retrait.
6	0,635	0,626	3,100	1,0	7,0	Retrait.
7	0,635	0,626	3,720	1,2	7,6	Id.
8	0,643	0,626	4,410	1,3	8,1	Id.

Les échantillons n'ont pas été lavés avant neutralisation.
 Les échantillons ont été neutralisés immédiatement après tannage.
 La neutralisation a été effectuée pendant 38 heures.

TABLEAU IV

ESSAI N°	COMPOSITION DE L'ESSAI		BAIN NEUTRALISANT 150°°		pH à L'ÉQUILIBRE	ESSAI A L'EAU BOUILLANTE 5 minutes.
	SO ³	Cr ² O ³	CO ² Na ² introduit	ÉQUIVALENT de CO ² Na ² pour 1 de SO ³		
	gr.	gr.	gr.			
1	0,665	0,663	0,616	0,7	5,3	Pas de retrait.
2	0,655	0,663	0,705	0,8	5,5	Id.
3	0,655	"	0,793	0,9	5,7	Id.
4	0,649	"	0,861	1,0	6,0	Id.
5	0,649	0,655	0,955	1,1	6,3	Id.
6	0,657	"	1,033	1,2	6,6	Id.
7	0,657	"	1,119	1,3	6,6	Retrait très faible.
8	0,657	"	1,205	1,4	6,9	Retrait marqué.

Les échantillons n'ont pas été lavés avant neutralisation.
 Les échantillons ont été neutralisés immédiatement après tannage.
 La neutralisation a été effectuée pendant 90 heures.

Si nous admettons que le retrait du cuir soumis à l'action de l'eau bouillante est un premier indice sensible de la perte du tannage, nous pouvons tirer de l'examen de ces résultats les conclusions suivantes :

1° Le cuir au chrome ne peut pas subsister en solution alcaline ;

2° Quand le cuir au chrome est neutralisé à froid par un sel alcalin à acide faible, ajouté en quantités croissantes, le cuir ainsi neutralisé perd son tannage (ne résiste plus à l'action de l'eau bouillante) quand l'excès du sel alcalin introduit atteint une valeur variable selon la nature de l'acide de ce sel. La perte de tannage se produit quand la concentration en ions (OH) atteint une valeur déterminée qui paraît être la même pour toutes les substances neutralisantes. Dans tous les essais exposés ci-dessus, le point auquel un retrait s'est manifesté correspondait à une liqueur neutralisante dont le pH, à l'équilibre, était situé aux environs de 6.6.

Dans les essais de neutralisation effectués au moyen de soude caustique, le retrait se manifeste même quand la quantité de soude introduite est bien inférieure à celle nécessaire pour neutraliser l'acide fixé par le tannage ; malgré un contact prolongé, la solution extérieure reste à un pH égal ou supérieur à 6.6 ; le cuir apparaît gonflé. Nous nous expliquons ces faits, en considérant que la neutralisation par l'alcali caustique se produit d'abord en surface. A ce moment, le point neutralisé, se trouvant en contact avec une solution très alcaline, se détanne et gonfle ; ce gonflement s'oppose alors à la pénétration plus profonde de la solution neutralisante dont l'action se trouve considérablement retardée.

Dans le cas d'un sel alcalin, la neutralisation superficielle s'accompagne de la libération de l'acide de ce sel, ce qui porte la solution, au point de contact, à un pH relativement bas ; il ne se produit pas de détannage immédiat et l'action neutralisante peut se poursuivre progressivement dans l'épaisseur.

Dans le cas de la neutralisation au moyen de bicarbonate de soude, l'acidité actuelle de la solution neutralisante après réaction est d'autant plus grande qu'il reste dans cette solution une plus grande quantité d'acide carbonique dissous.

Des essais identiques pratiqués avec les mêmes quantités de carbonate ou de bicarbonate de soude, et les uns en vases clos, et les autres en vases ouverts, pourront donner des résultats différents : dans le premier cas, le cuir pourra résister à l'eau bouillante ; dans le second cas, le tannage pourra être détruit.

L'aspect des cuirs neutralisés varie avec la nature du sel alcalin employé ; les cuirs traités au phosphate de soude sont verts, ceux traités au borax sont bleu vert, ceux traités au carbonate de soude sont gris bleu.

Nourriture.

Cette opération a pour but d'incorporer au cuir une certaine quantité de matières grasses qui lui communiquent la souplesse et l'imperméabilité requise :

Deux cas peuvent s'envisager :

a) Le cuir doit être gorgé d'une quantité considérable de graisse à point de fusion élevé (cuir en suif) l'opération s'effectue alors par imprégnation du cuir sec par la matière grasse fondue et maintenue un peu au-dessus de son point de fusion. Cette opération (mise en suif) pratiquée dans la fabrication du cuir pour bourrellerie et du cuir industriel ne s'effectue pas par un processus chimique et ne retiendra pas notre attention ;

b) Le cuir doit être imprégné d'une quantité réduite de graisse fluide parfaitement répartie dans le tissu fibreux de sorte que le cuir fini possède une grande souplesse sans présenter un aspect gras. Cette opération est effectuée pour tous les cuirs au chrome destinés à la confection des dessus de chaussure, c'est elle qui porte plus

spécialement le nom de nourriture; elle s'effectue en milieu aqueux.

Le bain de nourriture est constitué par une émulsion fine d'une huile, généralement l'huile de pied de bœuf, dans une solution de savon. Le savon peut être remplacé par le sel alcalin d'un acide gras sulfoné (sulforicinate de soude, par exemple).

Dans un tel bain, le savon se comporte comme les sels alcalins à acides faibles au cours de la neutralisation, la nourriture peut donc être envisagée comme une seconde neutralisation au cours de laquelle la matière grasse émulsionnée dans le bain, ainsi que les acides gras du savon dissous se déposent à la surface des fibres dermiques.

D'ailleurs, certains fabricants ne pratiquent pas la neutralisation par une opération spéciale; ils nourrissent directement le cuir tanné, après un rinçage à l'eau. Dans ce cas, c'est le savon de la nourriture qui joue un rôle d'agent de neutralisation.

Examinons comment intervient le savon à ce point de vue; pour cela, il suffit d'étudier la neutralisation par des solutions aqueuses de ce corps, employé seul, en l'absence de corps gras neutres. Les expériences suivantes nous permettront de nous rendre compte de ce qui se passe :

1° Nous avons pris un échantillon de 100 grammes de peau en tripe que nous avons tanné, pendant 2 heures, dans 200 cm³ d'une liqueur basique d'alun de chrome donnant, par les titrages habituels :

Acidité, en SO ³	2,72 —	} pour les 200 cm ³ de liqueur.
Oxyde de chrome, en Cr ² O ³ ..	2,34 gr.	

L'analyse de la liqueur résiduaire de tannage et des eaux de rinçage nous a montré que la peau avait absorbé :

SO ³	1,60 gr.
Cr ² O ³	1,47 —

Il est bien entendu que la quantité de 1,60 SO³ correspond à la somme de SO³ fixé par la peau comme acide

libre et de SO^3 entrant dans la constitution du complexe (oxyde de chrome-acide sulfurique).

La peau rincée a été traitée, pendant deux heures, par 200 cm^3 d'une liqueur tiède de savon neutre contenant 3,85 gr. d'acides gras d'huile de pied de bœuf, neutralisés par 0,51 gr. de soude caustique, en NaOH.

L'analyse du bain résiduaire nous montre que la peau a absorbé :

1,18 gr. acide gras.
0,23 — Na OH.

Ce cuir, traité à l'eau chaude, ne lui abandonne pas de savon; si on le sèche et qu'on le soumette à l'extraction à l'éther de pétrole, on récupère :

0,875 d'acides gras.

Le cuir épuisé à l'éther de pétrole est ensuite épuisé à la benzine qui extrait à nouveau :

0,185 d'acides gras,

soit en tout : 1,060.

Il reste donc encore dans le cuir, après ces deux traitements :

$1,18 - 1,060 = 0,12$ d'acides gras.

De l'examen de ces chiffres, il résulte que 0,23 NaOH ont dû neutraliser 0,23 SO^3 , de telle sorte qu'il reste 1,27 SO^3 soit à l'état libre, soit dans le complexe. D'autre part, la fixation d'acides gras est très vraisemblablement le résultat d'une adsorption.

L'hydrolyse du savon dans l'eau est évidemment beaucoup plus accentuée en présence du cuir au chrome qu'en son absence, en raison de la fixation par la peau des éléments de l'hydrolyse, acides gras d'une part, alcali d'autre part.

Il convient enfin de remarquer, ce qui d'ailleurs est assez naturel, que le rapport

$\frac{\text{Alcali}}{\text{Acides gras.}}$

des éléments fixés par la peau est supérieur au rapport

$$\frac{\text{Alcali}}{\text{Acides gras}}$$

des éléments qui ont servi à préparer la solution de savon ;

2° Un autre point intéressant à noter est relatif à la portion des acides gras qui, après avoir été fixés par la peau, sont devenus insolubles dans l'éther de pétrole et la benzine.

Dans l'expérience ci-dessus, il restait ainsi :

0,12 grammes d'acides gras sur 1,18 grammes fixés, soit 10 0/0 environ.

Il est probable qu'il s'agit d'acides gras qui se sont oxydés pendant la dessiccation du cuir et qui sont devenus, de ce fait, insolubles dans l'éther de pétrole et la benzine.

D'ailleurs, si au lieu d'utiliser un savon d'huile de pied de bœuf, on utilise un savon d'huile de poissons, c'est-à-dire un savon à acides gras très facilement oxydables, le phénomène est particulièrement accusé et l'on augmente considérablement la quantité d'oxyacides gras formés sur la fibre, qui sont insolubles dans l'éther de pétrole et la benzine ;

3° On peut, à volonté, augmenter le taux d'acides gras fixés pendant la neutralisation au savon ; il suffit, pour cela, d'utiliser des solutions d'acides gras incomplètement neutralisées par l'alcali.

Par exemple, 100 grammes de peau en tripe, tannés comme précédemment et ayant absorbé :

SO ³	1,66 gr.
Cr ² (O ³)	1,65 —

ont été neutralisés avec 200cm³ d'une solution contenant 3,85 d'acides gras d'huile de pied de bœuf et 0,26 de soude NaOH (soit, la moitié de la quantité employée dans l'expérience précédente) : le cuir absorbe :

2,35 gr. acides gras (au lieu de 1,18)
0,21 — soude caustique.

En résumé, la neutralisation au savon du cuir au chrome est accompagnée d'une adsorption d'acides gras dont on peut régler l'intensité à volonté. Ces acides gras ne donnent pas naissance à du savon de chrome, comme on l'a cru pendant longtemps, mais une certaine partie d'entre eux se transforme en oxyacides insolubles dans l'éther de pétrole et la benzine.

On peut donc concevoir qu'il est parfaitement inutile de faire de la neutralisation et de la nourriture deux opérations pratiquement distinctes ; il suffit simplement que la quantité de savon de la nourriture soit suffisante pour que l'émulsion se maintienne malgré la disparition d'une partie du savon, utilisée pour la neutralisation.

CONCLUSIONS

Conclusions théoriques.

Les résultats obtenus au cours de notre étude expérimentale ne permettent pas d'étayer une théorie du tannage au chrome sur des preuves formelles, ni d'assigner avec certitude au cuir au chrome une constitution définie.

Nous envisageons le tannage comme un phénomène d'ordre chimique. Le cuir au chrome, avec sa remarquable résistance à l'eau bouillante, présente des propriétés assez différentes de celles de la peau en tripe pour qu'il apparaisse bien comme une espèce chimique différente.

Nous savons que tout tannage détermine une déshydratation du tissu dermique, le gel constituant les fibres collagènes passe à un état nouveau caractérisé par une teneur en eau moindre, il faut donc que le composé nouveau ainsi formé ne soit que peu ou pas ionisable, l'ionisation devant par le jeu des forces osmotiques déterminer une reprise d'eau et un gonflement. Pour que le tannage soit réel, il faut, de plus, que le cuir puisse être traité par l'eau sans reprendre l'état primitif de peau en tripe ; il doit donc se former entre le collagène et l'agent de tannage un composé peu ou pas hydrolysable.

Un tel composé peu ou pas ionisable et peu ou pas hydrolysable peut être assimilé à un composé insoluble ou moins soluble que ne l'est le collagène lui-même.

Ceci nous conduit à considérer le collagène comme une substance dissoute dans l'eau mais non diffusible. Cette considération est légitime et s'accorde bien avec les propriétés chimiques du collagène ; elle se conçoit aisément dans la gélatine qui donne à température un peu élevée des

dispersions fluides, des solutions, qui se reprennent en gelées par refroidissement.

Le tannage déterminant la formation d'un nouveau gel dont l'état d'hydratation est moindre équivaldrait ainsi à une précipitation ou mieux à une floculation.

Quand nous placerons la peau en tripe dans une solution renfermant plusieurs réactifs, dont une matière tannante et des corps susceptibles de former avec le collagène des composés ionisables, des acides par exemple, la formation du composé insoluble, faisant disparaître des ions de la solution, orientera la réaction vers la formation de ce composé non ionisable, en l'espèce le cuir.

Les expériences décrites au sujet de l'absorption de l'acide chromique par la peau illustrent assez bien cette manière de voir; en effet, l'examen des résultats d'absorption obtenus dans des solutions contenant CrO^3 et HCl montrent bien que cette absorption ne s'oriente pas vers la formation du chlorure de collagène, composé éminemment ionisable, mais vers la formation du chromate peu ionisable. Si ces deux acides s'absorbaient en raison de leur propre ionisation, l'absorption d' HCl serait considérablement plus grande.

Si, dans le premier bain du tannage à deux bains, l'absorption de CrO^3 peut ainsi recevoir une explication simple, l'absorption du chrome dans le tannage à un bain apparaît comme beaucoup plus complexe.

De nos résultats expérimentaux se dégagent deux points importants ;

1° Au cours du tannage à un bain, le chrome s'absorbe à l'état de sels basiques. En effet, à un moment quelconque du tannage, nous pouvons toujours noter une absorption simultanée d'acide et d'hydrate chromique et jamais une absorption pure et simple d'hydrate chromique. Dans les solutions les plus basiques, qui permettent la fixation des quantités les plus grandes de chrome, on constate également les plus grandes absorptions d'acide. Enfin, les quantités d'acide fixées dans le bain de tannage sont toujours

sensiblement plus élevées que celles que l'on peut faire absorber par la peau dans un simple bain de picklage.

2° Le tannage étant réalisé, il devient possible de saturer progressivement par une solution alcaline faible la totalité de l'acide absorbé sans que le cuir ainsi traité perde ses propriétés caractéristiques de cuir tanné au chrome. Ce second point est mis en évidence par nos essais de neutralisation au moyen du bicarbonate de soude. Nous savons, il est vrai, que le radical acide fixé au cours du tannage est remplaçable par le radical acide du sel neutralisant (expériences de neutralisation par le phosphate de soude). Mais il nous paraît difficile d'admettre, dans le cas de l'emploi du bicarbonate de soude comme agent de neutralisation, la formation d'un carbonate basique de chrome, agent du tannage et stable jusqu'à 100°.

Dans la théorie de THOMPSON et ATKIN, l'absorption d'un complexe chromique négatif, fonctionnant comme un radical acide, pourrait se concevoir comme analogue à celle de l'acide chromique; l'objection la plus sérieuse à cette théorie est celle élevée par SEYMOUR JONES, à savoir l'inexistence de tels complexes négatifs dans les solutions tannantes de chlorure chromique.

La formation d'un sel de chrome de la forme $(\text{NH}^2 - \text{R} - \text{COO})^3\text{Cr}$ que supposent WILSON, THOMAS et leurs collaborateurs, ne peut être soutenue qu'en supposant que dans ce sel, le chrome peut être lié à la fois à la molécule d'acide-amino et au radical acide constituant le sel chromique du bain.

L'assimilation du cuir au chrome à un complexe de même nature que ceux que peuvent former les acides-amino avec les sels chromiques nous paraît l'hypothèse la plus vraisemblable. Nous avons pu constater la formation de tels complexes dans lesquels Cr est entièrement dissimulé, non seulement avec des acides aminés simples, tels que le glycocolle, mais encore avec toutes les solutions de gélatine hydrolysées à des degrés divers tant que l'hydrolyse est suffisante pour que les composés chromiques formés restent solubles.

Les solutions de gélatine hydrolysées par l'action d'un acide, puis neutralisées et traitées par une solution basique de sulfate chromique, évoluent rapidement pour donner des solutions rouge violacé, d'autant plus rouges que la solution est plus hydrolysée, les solutions peu hydrolysées apparaissent gris bleu par réflexion et rouge par transparence; il est curieux de noter que le cuir au chrome humide présente le même dichroïsme.

Il est possible que dans la sphère centrale du complexe ainsi formé figurent à la fois des molécules d'acides-amino et des radicaux de l'acide du sel chromique. La systématique de WERNER permettrait de représenter schématiquement de tels complexes sans toutefois qu'il soit possible d'appuyer ces formules de constitution sur des faits expérimentaux précis.

Il est donc possible que la formation de sels complexes soit le fait principal dans le tannage au chrome; mais il est très vraisemblable que d'autres phénomènes prennent place, ces phénomènes secondaires pouvant devenir quantitativement très importants; c'est ainsi que l'absorption rapide de l'acide au début du tannage peut provoquer l'insolubilisation et le dépôt, à la surface des fibres, de complexes basiques ou d'hydrates chromiques, l'aptitude de ces composés à se polymériser les rend ensuite insolubles dans la solution acide; cette précipitation sera d'autant plus importante que la solution tannante sera plus basique.

Conclusions pratiques.

Tannage à deux bains. — Les conditions du premier bain de tannage sont assez bien définies par l'étude expérimentale que nous en avons faite. On trouve dans nos résultats les éléments nécessaires pour réaliser la meilleure absorption possible de CrO^3 . Les méthodes analytiques que nous avons utilisées sont simples et pourront s'appliquer aisément au laboratoire de l'usine.

Cette étude expérimentale met en lumière un fait pratique important, celui de l'oxydation de la substance dermique dans le premier bain. Cette oxydation doit vraisemblablement modifier les propriétés du tissu fibreux et les qualités du cuir fini. C'est sans doute une des raisons pour lesquelles le cuir tanné à deux bains n'est pas identique à celui obtenu par le tannage à un bain. Cette oxydation est-elle désirable et, si elle l'est, jusqu'à quel point convient-il qu'elle soit poussée? Il n'est possible de répondre à ces questions qu'en observant à l'usine les résultats obtenus dans des conditions plus ou moins favorables à cette oxydation.

Notre étude de laboratoire définit bien ces conditions. L'oxydation est favorisée : 1° par l'acidité du bain ; 2° par l'élévation de la température ; 3° par l'augmentation de la concentration ; 4° par la présence de chlorures.

Enfin, rappelons que l'analyse du bain résiduaire permet de doser exactement CrO^3 réduit existant dans ce bain et donne une mesure de la proportion de substance dermique oxydée.

Le second bain se prête moins bien à l'étude expérimentale. L'excès considérable d'hyposulfite introduit dans ce bain, relativement à la quantité de CrO^3 à réduire et à l'acide employé, atténue vraisemblablement les différences qui peuvent résulter d'une addition plus ou moins rapide d'acide pendant le cours de la réduction. Le contrôle analytique du second bain comportera le dosage du chrome dans le bain résiduaire et dans le cuir tanné.

Tannage à un bain. — Les conditions importantes du tannage à un bain sont :

- 1° La basicité de la solution tannante ;
- 2° L'état d'hydrolyse du sel chromique et la concentration en ions H^+ ;
- 3° La concentration du bain ;
- 4° La présence des sels neutres.

L'influence de la basicité depuis longtemps démontrée (voir 1^{re} partie, p. 44 et suivantes) apparaît une fois de plus dans les essais « Progression du tannage avec le temps », où nous avons mis en œuvre des liqueurs de diverses basicités. Plus une liqueur sera basique (les autres conditions restant égales), plus la quantité de chrome fixée après une période assez longue sera grande ; par contre, la rapidité de pénétration à l'intérieur du tissu dermique sera diminuée. Les cuirs tannés en solution plus acide possèdent une fleur plus fine, un taux de tannage plus bas. Les cuirs tannés en solution plus basique présenteront une fleur plus grossière, un tannage plus poussé.

Influence de la concentration en ions H^+ . — Les études de Burton sur l'absorption en liqueur violette et verte sont celles qui mettent le mieux en valeur l'importance de ce facteur. La différence entre les concentrations en ions H^+ de deux liqueurs de même composition analytique, mais à des degrés d'hydrolyse différents, sera d'autant moins grande que leur basicité commune sera plus grande. Aux basicités communément adoptées pour le tannage, la différence d'action que l'on peut relever entre les liqueurs vertes et violettes est déjà notablement réduite. C'est au début du tannage que l'acidité actuelle de la liqueur peut jouer un rôle important. Il est, en effet, nécessaire qu'à ce moment la peau présentée dans le bain avec un gonflement minimum ne subisse pas de gonflement plus accentué ; ce gonflement aurait pour effet de fixer le tissu fibreux dans un état distendu et produirait un cuir « creux ». Il est toujours possible d'éviter tout gonflement au début du tannage par addition convenable d'un sel neutre.

On s'efforcera dans la pratique industrielle de préparer des liqueurs de tannage par un mode opératoire bien constant, et d'obtenir des solutions tannantes toujours semblables à elles-mêmes. Cette condition pourra être vérifiée par la détermination de l'indice de floculation.

Cet indice sera déterminé dans des conditions toujours identiques de température et de dilution.

Influence de la concentration. — Bien que cette condition du tannage au chrome à un bain ait été étudiée par Miss BALDWIN, THOMAS, Miss KELLY, dont nous avons indiqué les conclusions dans la première partie de cette étude, nous avons cru devoir la préciser; au point de vue de l'application pratique, par une série d'essais (V. p. 94).

En effet, les conditions dans lesquelles Miss BALDWIN, THOMAS, Miss KELLY ont effectué leurs essais permettent difficilement des conclusions pratiquement intéressantes. Dans ces essais, un même poids de poudre de peau (5 grammes) est mis en présence de quantités croissantes de Cr^2O^3 (de 0,06 grammes à 12 grammes environ) dans un volume de bain constant (200 cm^3). Dans la pratique, le tanneur traite un poids donné de peau en tripe (100 kilos par exemple) par la quantité d'oxyde de chrome nécessaire pour assurer un bon tannage (1,8 kgr à 2,2 kgrs) et cherche les conditions les plus favorables pour l'absorption. Il modifiera, en particulier, la concentration en diminuant le volume total du bain, par introduction dans le foulon de tannage d'une quantité d'eau moindre.

Les essais que nous avons exposés montrent avec évidence les avantages qu'on pourra réaliser au point de vue du taux de Cr^2O^3 fixé en augmentant la concentration et en travaillant dans un bain de tannage de volume réduit.

D'autre part, comme les liqueurs de chrome les plus concentrées sont les moins astringentes, elles ne provoqueront pas ces crispations de fleurs connues sous le nom de grain de tannage et qu'il faut éviter.

Miss BALDWIN, THOMAS et KELLY constatent dans leurs essais qu'un maximum d'absorption est obtenu pour une concentration de 1,5 0/0 Cr^2O^3 . Avec la peau en tripe et en employant les quantités pratiquement admises de Cr^2O^3 pour opérer le tannage, soit 2 parties de Cr^2O^3 pour 100 parties de peau en tripe, il est très difficile d'atteindre

cette concentration, car la peau en tripe renferme 75 0/0 d'eau.

Influence du sel neutre. — Les études antérieures à la nôtre de WILSON, THOMAS, BURTON, etc..., et dont nous avons rendu compte, ont montré avec évidence le rôle joué par le sel neutre (en particulier par le chlorure ou le sulfate de sodium) dans le tannage. Nous n'avons pas cru devoir, dans notre étude expérimentale, revenir sur cette question bien élucidée au point de vue pratique.

L'introduction du sel neutre, en particulier du chlorure de sodium, retardera l'absorption de Cr^{2}O^3 , diminuera le taux absorbé en fin de tannage, fixera dans le cuir une quantité d'acides plus grande. Les cuirs obtenus seront plus plats mais présenteront une fleur plus fine. En dernière analyse, on produira, par cette addition de sel au bain de tannage, des effets analogues à ceux obtenus en augmentant son acidité, cette introduction ne présentera cependant pas les inconvénients d'une acidification, à savoir la production d'un gonflement pendant les premières périodes du tannage. Ces considérations suffisent à justifier la pratique très généralement suivie qui consiste à additionner le bain de tannage, au début de l'opération, d'une certaine quantité de sel. Le sel neutre agit en raison de sa concentration absolue, et non pas de sa masse vis-à-vis du poids de peau ou de Cr^{2}O^3 employés; on devra donc, si l'on augmente la concentration par réduction du volume du bain de tannage, diminuer dans la même mesure la quantité de sel introduite.

Outre ces quatre points importants, d'autres conditions influent sur le tannage : la température, dont l'élévation modérée provoque un accroissement du taux de Cr^{2}O^3 fixe. Enfin, la première partie de notre étude nous a renseignés sur l'influence possible de la nature des anions des acides présents. Le tannage est opéré très généralement dans des solutions de sulfate ou de chlorure chromiques; on évitera la présence d'acides capables de former avec le chrome des complexes dans lesquels *tout* le chrome

est dissimulé à ses réactifs; de tels composés ne sont pas des matières tannantes.

Neutralisation. — Nourriture. — Nos essais expérimentaux nous ont renseignés sur le mécanisme et l'importance de ces opérations. Il est possible de neutraliser le cuir au chrome entièrement sans lui faire perdre son tannage, mais les qualités marchandes d'un cuir entièrement neutralisé sont nettement inférieures à celles d'un cuir légèrement acide. Il importera donc de coordonner les trois opérations (tannage, neutralisation et nourriture) de telle façon que le cuir fini renferme encore un composé chromique dont l'acidité soit positive. C'est à l'usine seulement et pour une fabrication déterminée, qu'il sera possible d'établir quel chiffre de basicité devra présenter un cuir au chrome. Dans nos essais et pour de la peau de veau tannée au moyen de solutions basiques d'alun de chrome, les échantillons séchés présentaient le meilleur aspect pour un indice de basicité sur fibre de 60 à 70.

La nourriture ne s'effectuera convenablement que si les valeurs relatives de l'acidité du cuir et de l'alcalinité du bain (due au savon) sont convenablement réglées. Le cuir doit être présenté à la nourriture acide et conserver à la fin de cette opération une légère acidité. L'alcalinité du bain est alors presque entièrement neutralisée, le savon presque entièrement décomposé; il le serait en totalité si l'on prolongeait l'opération pendant un temps suffisant. Si la dose de savon est trop forte, l'acidité du cuir est entièrement neutralisée, ce qui diminue ses qualités techniques, le bain en fin d'opération renferme encore des quantités notables de savon, l'équilibre d'adsorption s'établit de telle sorte que la plus grande partie de la matière grasse reste dans le bain, le cuir n'est pas lubrifié. Si le cuir présenté à la nourriture est trop acide et la teneur du bain en savon insuffisante, l'émulsion est rompue *dans le bain* au début de l'opération, la matière grasse se dépose et « plaque » sur la surface des peaux dont les fibres ne sont pas lubrifiées. Dans des conditions favorables, la rupture de

l'émulsion se produira progressivement au niveau des fibres, la matière grasse sera uniformément répartie, le cuir en fin d'opération sera légèrement acide, le bain sera presque totalement épuisé.

Ces considérations nous montrent combien il est important de bien coordonner les trois opérations tannage, neutralisation, nourriture. Il serait donc du plus grand intérêt de pouvoir doser après les deux premières l'acidité restante du cuir.

Nous pouvons déduire de nos essais de neutralisation une méthode permettant le dosage de l'acidité du cuir au chrome. Pour cela, 10 à 20 grammes de cuir humide à teneur en eau connue sont découpés et placés dans un poudrier bien fermé avec 50 cc d'une solution N/5 de bicarbonate de soude et 50 cm³ d'eau. On agite pendant trois heures, puis on décante la liqueur dans un ballon jaugé, de 250 cc, on la remplace par 75 cm³ d'eau distillée, on agite pendant une heure, on passe les eaux de lavage dans le ballon jaugé, on lave à nouveau une heure avec 50 cm³ d'eau distillée qu'on réunit aux liqueurs précédentes. On complète à 250 cc, on prélève 100 cc dans lesquels on titre le bicarbonate de soude restant en opérant par retour.

Cette méthode donne de bons résultats à condition que la concentration en CO² reste toujours suffisante pour que la solution soit à un pH inférieur à 6,5; il peut n'en être pas ainsi si l'acidité du cuir est faible. On pourra toujours assurer une concentration en CO² suffisante en introduisant dans la solution neutralisante 50 cm³ d'eau de Seltz au lieu de 50 cm³ d'eau distillée; l'alcalinité de cette eau de Seltz ayant été déterminée (après départ de CO²) est ajoutée à celle des 50 cm³ de solution de bicarbonate de soude.

La teneur en chrome du cuir ayant été déterminée par les méthodes connues, il sera possible de calculer la basicité du composé chromique fixé par le cuir et de suivre les variations de cette basicité au cours des opérations de tannage et de neutralisation.

Cette méthode ne peut pas être appliquée au cuir au chrome fini et séché ; par contre, son application en cours de fabrication sur le cuir encore humide donnera des résultats qui, joints à ceux obtenus par l'examen des bains avant et après tannage, permettront au technicien de contrôler scientifiquement les phases diverses du tannage au chrome.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) OSTWALD, *Elém. de chimie inorg.*, Tra luc. franç., T. II, p. 125.
- (2) N. R. DHAR, *Z. anorg. chim.*, 1922, p. 99.
— J. S. L. T. C., 1922, p. 450.
- (3) W. R. ATKIN et F. THOMPSON, J. S. L. T. C., 1923, p. 50.
- (4) RECOURA, *Ann. chim. phys.*, 1887, p. 10, 1895, p. 40.
— C. R., 1886, p. 865; 1899, p. 1337; 1922, p. 1460.
- (5) WERNER, *Berichte*, 1901, p. 1579; 1906, p. 1823. (*Voir aussi*
SÉNÉCHAL, R., n° 8 et GUSTAVSON, R., n° 31.
- (6) N. BJERRUM, *Z. phys. chim.* 1907, p. 136.
- (7) H. PROCTER et WILSON, *Coll.*, 1916, p. 58.
- (8) SÉNÉCHAL, *Étude physicochimique des sels de chrome*, 1913.
- (9) L. MEUNIER, J. S. L. T. C., 1921, p. 103. Id. p. 222.
- (10) HERZ et FISHER, *Z. anorg. chim.*, 1902, p. 352.
- (11) CHATEGUI et DHAR, *Faraday and physical soc.*, 1921, p. 122.
- (12) HILDEBRAND, *Transac Am. electrochem. soc.*, 1915, p. 351.
- (13) J. T. WOOD et BLACK, *J¹ Chem. Soc.* (Londres), 1916, p. 164.
- (14) FISHER, *Z. anorg. chim.*, 1901, p. 322.
- (15) NIEDLE et BARAB, *J¹ am. chem. Soc.*, 1916, p. 1961.
- (16) T. W. RICHARD et F. BONNET, *Proc. Am. Acad. Sc.*, 1903, p. 1.
- (17) F. L. SEYMOUR JONES, *J¹ indust¹ and. eng. chem.*, 1923, p. 75.
- (18) MICHAELLIS, *Technique de physico-chimie*, trad. franç. 1923, p. 128.
- (19) F. W. ALDEN, *Coll.*, 1906, p. 327.
- (20) H. R. PROCTER et MC CANDLISH, *Coll.* 1907, p. 247.
- (21) D. BURTON, J. T. WOOD et GLOVER, J. S. L. T. C. 1923, p. 46.
- (22) ROSENTHAL, J. A. L. C. A., 1916, p. 463.
- (23) H. R. PROCTER, J. S. L. T. C., 1918, p. 305; 1920, p. 282.
- (24) H. G. BENNET, J. S. L. T. C., 1918, p. 40.
- (25) F. KNAP, *Die Natur und Wesen der Gerberei*, 1858, traduct. ang.,
J. A. L. C. A., 1921, p. 658.
- (26) L. MEUNIER et SEYEWETZ, *Coll.*, 1912, p. 54.
- (27) MOELLER, J. A. L. C. A., 1921, p. 334.
- (28) FAHRION, *Monit. Sc. Quesneville*, 1911, p. 510.
- (29) WILSON, J. A. L. C. A., 1918, p. 556. Id., 1920, p. 323.
- (30) FAHRION, *Neuere Gerbe Theorien*, 1915, p. 132 (*Voir aussi*
GUSTAVSON, R. n° 31.

- (31) K. H. GUSTAVSON, J. A. L. C. A., 1923, p. 568.
 - (32) F. C. THOMPSON et W. R. ATKIN, J. S. L. T. C., 1922, p. 207.
 - (33) H. R. PROCTER et WILSON, *Coll.*, 1916, p. 56, 80. Id. 1917, p. 3.
 - (34) E. STIASNY, *Coll.*, 1923, p. 635.
 - (35) GRILICHES, J. S. L. T. C., 1921, p. 32, 63, 91.
 - (36) MARTIN DENNIS, *Brevet*, 1893.
 - (37) H. R. PROCTER, *Leather trades Review*, 1897.
 - (38) M. E. BALDWIN, J. A. L. C. A., 1919, p. 433.
 - (39) A. W. THOMAS et M. W. KELLY, J. A. L. C. A., 1920, p. 487.
 - (40) K. SHORLEMMER, J. S. L. T. C., 1918, p. 155, 310. Id. 1921, p. 63.
Id. 1922, p. 75.
 - (41) D. BURTON, J. S. L. T. C., 1920, p. 205.
 - (42) A. W. THOMAS et FOSTER, J. A. L. C. A., 1922, p. 122.
 - (43) H. R. PROCTER et GRIFFITH, J. S. C. I. (angl.), 1900, p. 223.
 - (44) WILSON et KEEN, J. A. L. C. A., 1917, p. 445.
— et GALLUN, id. 1920, p. 273.
 - (45) A. W. THOMAS et M. E. BALDWIN, J. A. L. C. A., 1918, p. 248.
— BALDWIN et KELLY, Id. 1920, p. 247.
— et KELLY, J. A. L. C. A., 1922, p. 483.
 - (46) E. STIASNY, *Coll.* 1912, p. 293.
 - (47) G. HUGONIN, *Coll.* 1914, p. 716.
 - (48) PROCTER et HEAL, J. S. C. I. (ang), 1896, p. 248.
 - (49) E. STIASNY et B. DAS, *Coll.* 1912, p. 461; J. A. L. C. A., 1912, p. 506.
 - (50) R. F. INNES, J. S. L. T. C., 1919, p. 104.
-

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

La détermination de la concentration
en ions hydrogène des solutions aqueuses.

LU ET ACCEPTÉ :

Les membres du Jury,

L. MEUNIER,

F. COUTURIER,

P. PIERRON.

VU ET APPROUVÉ :

*Le Doyen de la Faculté
des Sciences,*

C. DEPÉRET.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Lyon, le 11 Juillet 1923.

Le Recteur,

J. CAVALIER.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.	9
-----------------------	---

I

Exposé des connaissances acquises sur le tannage au chrome.

Les composés du chrome.	11
Les liqueurs de tannage	31
La peau en tripe	38
Théories et mécanisme du tannage	44

II

Partie expérimentale.

Le 1 ^{er} bain du tannage à deux bains.	65
Le 2 ^e bain du tannage à deux bains.	82
Le tannage à un bain	85
La neutralisation du cuir au chrome.	96
La nourriture du cuir au chrome	107

III

Conclusions.

Conclusions théoriques.	113
Conclusions pratiques.	116

IV

Bibliographie	125
-------------------------	-----

